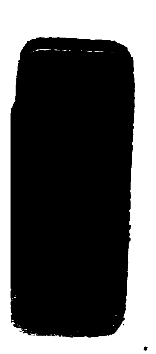
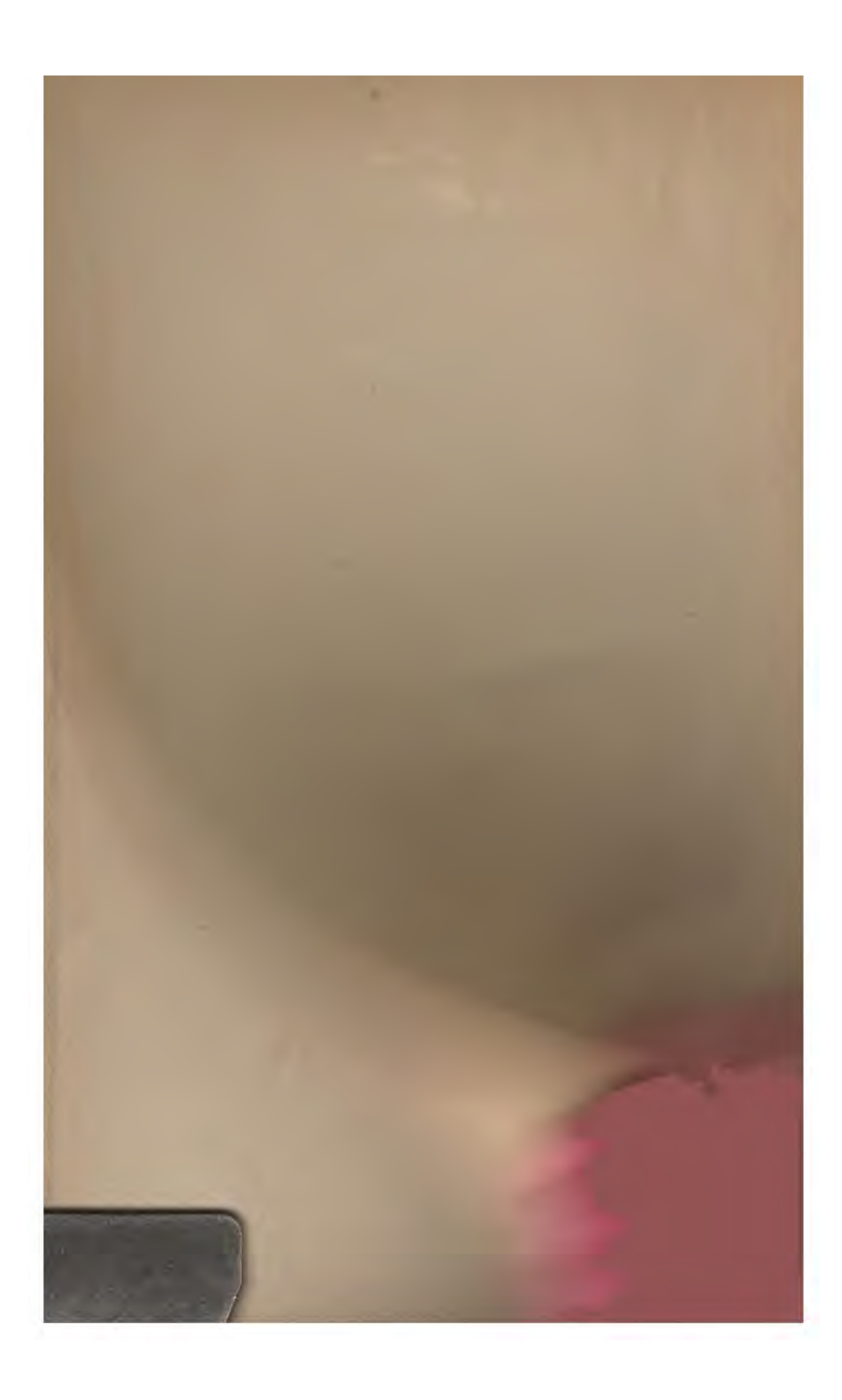










DIE ERSCHEINUNGSFORMEN DER MATERIE
VORLESUNGEN ÜBER KOLLOIDCHEMIE

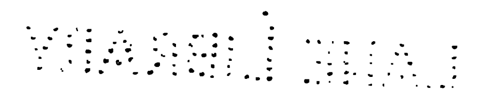
VON

VOLKMAR KOHLSCHÜTTER
O. PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT BERN

[T]UBNER · LEIPZIG · BERLIN 1917



Druck von B. G. Teubner, Dresden



VORWORT.

Schon vor längerer Zeit forderte mich der Verlag auf, die Lehre von den Kolloiden gemeinverständlich zu behandeln. Die Erfüllung des von Anfang an verlockenden Auftrages mußte damals hinter anderen Pflichten zurückstehen; doch trat die gleiche Aufgabe später aufs neue an mich heran, indem sie zugleich eine Form annahm, die für mich dem Begriff dessen, was bei diesem Gegenstand gemeinverständlich heißen kann, einen bestimmteren Inhalt gab.

Ich hatte während eines Semesters Vorlesungen über Kolloidchemie zu halten, die, obwohl ursprünglich nur für Chemiker gedacht, doch auch von Angehörigen anderer naturwissenschaftlicher Fächer und Medizinern, Studierenden sowohl wie Ausübenden in mancherlei Zweigen wissenschaftlicher und praktischer Betätigung besucht wurden. In diesen Hörern, die die Fundamente ihrer chemischen Kenntnisse und Anschauungen teilweise in weit auseinander liegenden Zeiten und in sehr verschiedener Art gelegt hatten, glaubte ich eine Vertretung derer sehen zu dürfen, die heute innerhalb und außerhalb der Fachgrenzen der Chemie an den Kolloiden ein Interesse nehmen und für die eine gemeinverständliche Darstellung des kolloiden Zustandes bestimmt werden müsse.

Das vorliegende Buch wendet sich daher an den weiteren Kreis derjenigen, die mit der gewöhnlichen chemischen Schulung von den vielfältigen Arbeitsfeldern der Natur-

wissenschaften aus einen Zugang zu den Grundlagen der Kolloidchemie suchen.

Jene Vorlesungen werden in dem Buche nicht wörtlich wiedergegeben, sondern es wurde ganz unabhängig niedergeschrieben; aber es hat von ihnen die allgemeine Anordnung des Stoffes und die Art seiner Behandlung übernommen. Vor allem hat die Erfahrung, daß meiner damaligen Hörerschaft die Eigenart der Kolloide erst dann sachgemäß vorzuführen war, als sie in den Rahmen einer Betrachtung der sonstigen Zustände der Materie gestellt wurde, mich veranlaßt, auch hier die Hauptsachen über die Aggregatzustände und ihre Beziehungen zueinander vorauszuschicken und einen auf die spätere Verwendung zugeschnittenen Abriß der Molekulartheorie folgen zu lassen.

So mögen es zunächst äußerlich didaktische Gründe rechtfertigen, wenn überraschen sollte, daß diese Dinge in einem Buche über die Kolloide angetroffen werden. Sachlich war für mich von größerem Gewicht, daß, in solchem Zusammenhang gesehen, die Beschreibung des kolloiden Zustandes deutlich als bloßer Teil der allgemeinen Lehre von den Grundlagen der Erscheinungsformen der Stoffe erscheint, und auf diese Weise die Beschäftigung mit ihm eine Angelegenheit aller an der Betrachtung, Erforschung und Bearbeitung der Materie Interessierten wird.

Es wurde davon abgesehen, den Text mit Zitaten zu beladen. Wer tiefer in das Gebiet der Kolloide einzudringen wünscht, findet in ausgezeichneten Spezialwerken und einer reichen Zeitschriftenliteratur leicht die weitere Wegleitung, und es schien genügend, anhangsweise einige in dieser Hinsicht nützliche Hinweise zu geben, denn auch darin

möchte dies Buch den Zweck von Vorlesungen erfüllen, daß es zur Benutzung von Lehrbüchern und Abhandlungen anregen, nicht aber sie ersetzen will.

Das Manuskript war Ende Juli 1914 abgeliefert worden. Die Zeitereignisse ließen es zweckmäßig erscheinen, seine Drucklegung vorerst zu verschieben. Ich habe es dem Verlage hoch anzurechnen, daß er sich jetzt entschlossen hat, trotz der durch die Fortdauer des Krieges verursachten Schwierigkeiten, das Buch herauszugeben, und danke ihm auch für die Geduld, mit der er seinerzeit auf seine Abfassung gewartet hat. Ich gebe mich der Hoffnung hin, daß der ausgiebige experimentelle Umgang mit der kolloiden Materie, der die Verzögerung zum Teil verschuldet hat, ihrer Schilderung zum Vorteil geworden ist.

Bern, Mai 1917.

V. Kohlschütter.

INHALT.

Erste Vorlesung. Seite

Die Erscheinungsformen der Materie . . 1

Die chemische Beschaffenheit der Körperwelt 1. Aggregatzustände 6. Zerteilungsformen 7. Der Begriff der Erscheinungsform 11.

Zweite Vorlesung.

Die homogenen Zustände 15

1. Der feste Körper 15
   Kristalle 16. Kristallinische Aggregate 18. Amorphe Körper 22.
2. Die Flüssigkeit 23
3. Das Gas 24
4. Die Lösung 26

Dritte Vorlesung.

Die Beziehungen zwischen den Zuständen . . 30

1. Inhomogene Zustände und physikalisches Gleichgewicht 30
2. Schmelzen und Erstarren 31
   Unterkühlte Schmelzen 32. Amorphe und kristalline feste Körper 33.
3. Verdampfung und Verdichtung 35
   Dampfdruck fester und flüssiger Stoffe 35. Kritische Größen 36. Siedepunkt 37. Schmelzpunkt 37. Dampfdruck unterkühlter Flüssigkeiten 38.
4. Polymorphie 39
5. Auflösung und Ausscheidung 41
   Löslichkeit 42. Der Verteilungssatz 44. Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit 46. Kristallisationsgeschwindigkeit übersättigter Lösungen 48.
6. Disperse Systeme 51

Vierte Vorlesung.

Die Moleküle 53

1. Die atomistische Auffassung der Materie . 53
2. Die kinetische Theorie der Moleküle . . . 58
3. Die lebendige Kraft der Moleküle 61
4. Die mittlere Weglänge der Moleküle 66
5. Die Abweichungen von den Gasgesetzen . . 68
6. Die kinetische Natur des Gleichgewichts in inhomogenen Systemen 71

Fünfte Vorlesung.

Seite

Die Raumerfüllung der Materie in ihren verschiedenen Zuständen . . . 73

1. Das Eigenvolumen . . . 73
2. Das Maximalvolumen . . . 75
   Die Raumerfüllung der Gase 76. Raumerfüllung und osmotische Wirkung gelöster Stoffe 76. Die Ionen 78.
3. Die Inhomogenität der molekularen Zerteilung . . . 80
   Die Dimensionen der Moleküle 81.
4. Die Größe der Teilchen in den dispersen Gebilden . . . 82
   Methoden der Zerteilung 82. Nachweisbarkeit der Zerteilung 84. Zerstreuungskegel 85. Ultramikroskopie 87. Ultrafiltration 89.
5. Einteilung der dispersen Systeme . . . 90

Sechste Vorlesung.

Grenzflächenerscheinungen . . . 93

1. Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten . 94
   Messung der Oberflächenspannung 94. Dampfdruck und Oberflächenspannung kleiner Tropfen 96. Oberflächenspannung von Lösungen 96. Schaumbildung 101.
2. Grenzflächenwirkungen fester Körper . . . 103
   Oberflächenspannung an festen Körpern 103. Oberflächenspannung und Dampfdruck 104. Oberflächenspannung und chemisches Gleichgewicht 105.
3. Die Adsorption . . . 107
   Gasadsorption an festen Grenzflächen 107. Das Adsorptionsgesetz 109. Adsorption und chemische Vorgänge 111. Feste Grenzflächen und Flüssigkeiten 112. Adsorption aus Lösungen 113.

Siebente Vorlesung.

Disperse Systeme mit gasförmigem Medium . . 115

1. Nebel . . . 115
   Nebel beim kritischen Punkt 115. Bedingungen der Nebelbildung 116. Optisches Verhalten von Nebeln 122. Das Fallen des Nebels 125.
2. Rauch . . . 127
3. Die Brownsche Bewegung . . . 129
   Die Erscheinung 129. Die Natur der Bewegung 131. Die Theorie von Einstein 132.
4. Adsorptionswirkungen und elektrisches Verhalten von Rauch . . . 138

Seite

5. Zerteilung dichterer Materie 142
Mechanische Zerteilung 142. Zerstäubung durch Gasentwicklung aus festen Massen 143. Elektrische Zerstäubung 144. Strukturen 147.

Achte Vorlesung.

Disperse Systeme mit flüssigen Medien . . 151

1. „Kolloide" 151
2. Allgemeine Charakteristik der Kolloide nach Th. Graham 155
Diffusion in Flüssigkeiten 155. Kristalloide und Kolloide 157.

Neunte Vorlesung.

Die Darstellung von Kolloiden 161

1. Verdichtung aus molekularer Zerteilung . . 161
Allgemeine Grundsätze und Verfahren 161. Bildung von Kolloiden durch chemische Reaktionen 168. Reduktionsverfahren 168. Oxydationsverfahren 171. Zersetzungsreaktionen 172. Umsetzungsreaktionen 173.
2. Kolloidbildung durch elektrische Zerstäubung 178
Metallzerstäubung im Lichtbogen 179. Zerstäubung durch oszillatorische Entladung 179.
3. Kolloidisierung fester Niederschläge durch Auswaschen 182
4. Direkte Zerteilung fester Körper 183
5. Darstellung von Hydrosolen mit Hilfe von Schutzkolloiden 186

Zehnte Vorlesung.

Klassen der Kolloide 189

1. Kolloide und Suspensionen 189
Suspensionen 189. Suspensions-Kolloide 194.
2. Emulsionskolloide 199
Allgemeiner Begriff 199. Optisches Verhalten 202. Verhalten gegen Elektrolyte 203.
3. Stabile und instabile Kolloide 204

Elfte Vorlesung.

Die Zerteilungsart der Materie in kolloiden Lösungen . 207

1. Die optische Inhomogenität der Lösungen . 207
Opaleszenz und Trübung 208. Tyndallkegel 209. Ultramikroskopischer Befund 211.
2. Die mechanische Abtrennbarkeit der Teilchen 214
Trennung durch Zentrifugieren 215. Ultrafiltration 216.

Seite
3. Die Form der Teilchen 218
Teilchenbeschaffenheit und Aussehen der Lösungen 219. Formart und Form kolloider Teilchen 222.

Zwölfte Vorlesung.

Osmotisches und elektrisches Verhalten von Kolloiden . 230
1. Die Diffusion 230
Diffusion bei Gasen 230. Diffusion von Gasionen 232. Diffusion in Lösung 233. Diffusion der Kolloide 234.
2. Der osmotische Druck suspendierter Teilchen 235
3. Elektrische Ladung kolloider Teilchen . . . 238
Elektrische Erscheinungen an Grenzflächen 239. Elektrische Endosmose 240. Elektrische Kataphorese 242. Negative und positive Kolloide 243. Ursprung der Ladungen 244. Einfluß der Grenzfläche auf die Ladung 248. Geladene Teilchen und elektrolytische Ionen 249.
4. Leitfähigkeit der Kolloide 252
Beweglichkeit kolloider Teilchen 253. Ladungswert der Teilchen 254. Ausscheidung an den Elektroden 254.

Dreizehnte Vorlesung.

Die Fällung der Kolloide 255
1. Die Elektrolytfällung der Suspensionskolloide 255
Allgemeine Erscheinungen 255. Fällungswert der Elektrolyte 257. Elektrische Natur des Fällungsvorgangs 260.
2. Die gegenseitige Fällung von Kolloiden . . 267
Fällbarkeit und Ladungssinn 267. Kolloidfällung und chemische Reaktion 268. Kolloidfällung und Adsorption 269.
3. Verhalten der Emulsionskolloide gegen Elektrolyte 273
Fällung durch Elektrolyte 273. Kolloidisierung durch Elektrolyte (Peptisation) 275.

Vierzehnte Vorlesung.

Die Koagulation 286
1. Allgemeiner Verlauf 286
2. Koagulation der Suspensionskolloide . . . 288
Ausflockung des zerteilten Stoffes 288. Weitere Veränderung der Fällungsprodukte 289. Beschaffenheit und Verhalten dünner Metallhäute 290. Fällungsformen 292.

Seite

3. Koagulation der Emulsionskolloide 295
Entstehung von Gallerten 295. Diffusion in Gallerten 298. Eintrocknung von Gallerten 300. Struktur trockener Gele 301.

Fünfzehnte Vorlesung.

Die Quellung 305

1. Wasseraufnahme durch Gele 305
2. Quellungsdruck und Quellungsmaximum . . 309
3. Der zeitliche Verlauf der Quellung 311
4. Die Natur des Quellungsvorgangs 314

Sechzehnte Vorlesung.

Abscheidung fester Stoffe in Gelen . . . 315

1. Adsorptionserscheinungen bei der Durchtränkung eines Gels 315
„Kapillaranalyse" 315. Metallablagerungen in organischen Strukturen 316.
2. Die rhythmische Fällung 318
3. Einfluß kolloider Substanzen auf die Wachstumsform kristalloider Stoffe 320

Siebzehnte Vorlesung.

Disperse Systeme mit festem Medium . . . 325

1. Allgemeiner Charakter 325
2. Spezielle Systeme 329
Die farbigen Gläser 329. Metallnebel in geschmolzenen Salzen 331. Kolloide Gefügebestandteile in Metalllegierungen 332. Der rote Phosphor 335. Gefärbtes Steinsalz 337.

Schluß 340
Namenverzeichnis 349
Sachverzeichnis 350

Erste Vorlesung.

Die Erscheinungsformen der Materie.

Die chemische Beschaffenheit der Körperwelt. Wir nennen Materie den Träger der Eigenschaften der Körper, auf die wir die Eindrücke von einer Welt um uns zurückführen, den Inhalt, der ihre Form füllt, und wir meinen damit das, was bleibt, wenn wir von den Gegenständen alle zufällige und willkürliche Gestalt und alle Besonderheiten des Zustandes abziehen.

Diese Materie tritt uns in sehr vielerlei Arten entgegen, denn jeder chemisch definierte Stoff stellt eine besondere Art dar; in dem Erscheinungsreichtum aber, der daraus entsteht, schafft die Chemie die erste Ordnung, indem sie lehrt, daß sich die ganze stoffliche Welt mit ihrer überwältigenden Mannigfaltigkeit von Produkten doch nur aus verhältnismäßig wenigen Grundstoffen aufbaut. Ihre Zahl ist in dem natürlichen System der Elemente festgelegt. Dadurch wissen wir, daß die primären Baustoffe fast vollständig bekannt sind, und daß es nicht nur auf unzulänglicher Kenntnis der Elementarbestandteile beruht, wenn wir die Vielgestaltigkeit des Stoffes damit erklären, daß jene beschränkte Zahl von Elementen sich zu den verschiedensten Kombinationen der Art und der Menge vereinigen können.

Zwar ist auch die Verbindungsfähigkeit der Grundstoffe durch bestimmte Gesetzmäßigkeiten begrenzt; sie führt nicht zu einer unendlichen Reihe stetig sich ändernder Mischungen, sondern beschränkt sich auf die Hervorbringung einer endlichen Zahl von Verbindungen nach sprunghaften, meist sehr einfachen Verhältnissen. Aber

was der Natur mit ihren Urmaterialien und innerhalb der Grenzen des Gesetzes von den konstanten und einfachen Verbindungsverhältnissen an Stoffarten hervorzubringen möglich ist, geht doch ins Ungemessene, wenn anders unsere Begriffe von den Grundsätzen, nach denen die Elemente sich verbinden, nur einigermaßen ein Abbild ihres wahren Verhaltens sind.

Die Erfahrungen von der gleichwertigen Vertretbarkeit bestimmter Stoffmengen auf Grund jedem Element eigentümlicher Wertigkeitszahlen und unsere im einzelnen meist gut begründeten Vorstellungen von der Art, in der die Bestandteile eines komplizierten Stoffes gegenseitig gebunden sind, gestatten einen Überschlag über die chemische Wandlungsfähigkeit der Materie.

Sie zeigen uns, daß allein aus Kohlenstoff und Wasserstoff Tausende von Verbindungen verschiedener Zusammensetzung entstehen können und die Zahl der möglichen Verbindungsverhältnisse gewaltig mit dem Zutritt eines dritten Elementes, wie etwa des Sauerstoffs, wachsen muß. Noch weit beträchtlicher vermehrt die Möglichkeit verschiedenartiger chemischer Verkettung die Menge der denkbaren Stoffe, denn die Zahl der isomeren Verbindungen, welche die gleichen Bestandteile in gleichen relativen Mengen, jedoch in verschiedener Anordnung enthalten und daher oft gänzlich verschiedene Eigenschaften haben, nimmt sehr rasch mit steigender Kompliziertheit der Verbindungen zu. Vom Kohlenwasserstoff Heptan (C_7H_{16}) kann es neun verschiedene Formen geben, vom Dekan ($C_{10}H_{22}$) bereits 75, und vom Tetradekan ($C_{14}H_{30}$) lassen sich 1855 voraussehen; wird in die letztere Verbindung Sauerstoff an Stelle von Wasserstoff eingeführt, so zählen die ableitbaren Hydroxylverbindungen nach Hunderttausenden.

Die Verhältnisse beim Kohlenstoff sind allerdings der Entwicklung einer großen Zahl von Verbindungen be-

sonders günstig und wiederholen sich nicht im gleichen Umfange bei anderen Elementen, aber sie öffnen doch jedenfalls den Ausblick auf einen Weg, auf dem die Natur dem Prinzip nach zu unzähligen Variationen der Stoffarten gelangen kann.

Eine andere Frage freilich ist es dann, ob die Natur von diesen ungeheuren Möglichkeiten vollen Gebrauch macht, und die Antwort muß lauten, daß sie es tatsächlich nicht tut. Von den ungezählten Tausenden möglicher Hydroxylderivate des Tetradekans kennt man eine einzige; auch sonst ist von vielen in der Theorie vorgesehenen Isomeren einer Verbindung offenbar nur die eine oder andere bekannt oder, was mehr bedeutet, existenzfähig; denn es sind heute kaum mehr als vielleicht 150 000 Kohlenstoffverbindungen und etwa 30 000 Verbindungen der übrigen Elemente registriert. Das sind gewiß ansehnliche Zahlen, wenn man sie absolut betrachtet, aber selbst wenn man sie zu verdoppeln oder zu verdreifachen hätte, verschwinden sie gegenüber alle den Kombinationen, Variationen und Permutationen, die man im Schema vornehmen kann, und von den bekannten Verbindungen sind noch dazu sehr viele, wenn nicht die meisten, künstliche und vergängliche Produkte einer teilweise raffinierten Laboratoriumstechnik, die unter natürlichen Verhältnissen nicht entstehen und bestehen könnten. Dafür mögen ebenso viele und noch mehr von den Stoffen, die die Natur in ihren chemischen Werkstätten herstellt, unbekannt sein. Im ganzen wird sich kaum etwas an dem Bilde ändern, daß die Zahl der tatsächlich existierenden chemischen Individuen nur einen kleinen Bruchteil derer, die man erwarten könnte, ausmacht.

Die Natur ist, sieht man näher zu, bei der Gestaltung der stofflichen Umwelt auffallend sparsam in der Benutzung verschiedenartigen Materials. Merkwürdig ist

schon, daß selbst die ohnehin nicht zahlreichen Grundstoffe nur höchst ungleichartig Verwendung gefunden haben, denn in der Erdkruste, der großen Vorratskammer für das, was uns an unterschiedlichen Stoffen aufgetischt werden kann, sind nur wenige Elemente in beträchtlichen Massen vertreten.

Der amerikanische Chemiker F. W. Clarke hat eine Schätzung über die Beteiligung der einzelnen Grundstoffe an den der Menschheit in der festen Erdrinde, den Ozeanen und der Atmosphäre zugänglichen Stoffmengen vorgenommen. Danach macht der Sauerstoff fast die Hälfte der gesamten Masse aus, Silizium mehr als die Hälfte des noch übrigen Teils, ein weiteres Achtel davon fällt auf Aluminium. Nur noch sechs Elemente, nämlich Eisen, Kalzium, Magnesium, Kalium, Natrium und Wasserstoff, sind mit ganzen Prozenten beteiligt, und im ganzen stellen 20 Elemente mehr als 99 % des Materials.

Das mag noch als eine Beschränkung in den materiellen Mitteln hingenommen werden; aber die Sparsamkeit herrscht auch da, wo sie es nach Vermögen und Leistungsfähigkeit nicht brauchte.

An der Oberfläche der Erde ist ein einziger Stoff, das Wasser, weitaus die verbreitetste Form der Materie; auch in den stofflich kompliziertesten Gebilden, den lebenden Organismen, bildet Wasser den Hauptbestandteil, da es bis zu neun Zehntel der Pflanzen, sechs bis acht Zehntel der tierischen Substanz ausmacht. Die Mineralien ordnen sich nach ihrer chemischen Zusammensetzung in verhältnismäßig sehr wenige Klassen von Stoffen ein, und diese selbst gehören, soweit es Verbindungen sind, den einfachsten Typen an. Wir begegnen Elementen, Sulfiden, Oxyden, Halogeniden und Sauerstoffsalzen; deren Untergruppen und Glieder sind mit alleiniger Ausnahme der Silikate nicht eben zahlreich, und geht man die Arten des natürlichen Vorkommens

eines einzelnen Elementes durch, so sind es nur recht wenige, die sich in mehr als einem Dutzend verschiedenartiger Verbindungen in der Natur vorfinden. Von den zahlreichen möglichen und bekannten Verbindungen des Phosphors kommt in der unbelebten Natur nur die eine Phosphorsäure in Gestalt von ein paar Salzen vor; die einfachen anorganischen Stickstoffverbindungen, deren man eine große Reihe kennt, beschränken sich in der natürlichen Verbreitung auf geringe Mengen Ammoniak, Salpetersäure und salpetrige Säure, und von den vielen Sauerstoffverbindungen des Chlors tritt keine einzige natürlich auf.

Man muß daher wohl auf eine andere Spur übergehen, wenn man mit der Betrachtung des Stoffes zu dem Reichtum der wirklichen Erscheinungswelt in Beziehung kommen, wenn man in das Geheimnis der großen Vielseitigkeit und Abwechslung eindringen will, in der die Materie sich in der Natur tatsächlich darbietet; mit anderen Worten, man muß die rein chemische Betrachtungsweise aufgeben und sich von der Erfahrung leiten lassen, daß die Materie auch da in sehr verschiedenen Formen erscheinen kann, wo man nicht versucht wird, an der vollkommenen chemischen Identität der betrachteten Objekte zu zweifeln.

Selbstverständlich ist hier nicht an Formen gedacht, die künstlich oder natürlich durch zufällige mechanische Bearbeitung hervorgebracht werden; gemeint ist nicht die Gestaltung, die etwa Gestein durch die schleifende oder fressende Tätigkeit des Wassers erlangt, sind auch nicht äußere organische Wachstumsformen. Sogar die verschiedenen Strukturen, zu der in verschiedenen Bäumen die gleiche Zellulose aufgeschichtet, in organismischen Gerüsten der gleiche kohlensaure Kalk angeordnet ist, müssen hier zunächst außer Betracht bleiben, obwohl gerade sie vielleicht später einmal wieder einzubeziehen

sind; von allen Zufallsformen soll ja eben abgesehen werden, wenn von Materie als solcher die Rede ist.

Aber es gibt Formverschiedenheiten, die näher mit dem Wesen des Stoffes zusammenhängen und sogar zum Charakteristikum einer besonderen Stoffart werden können, ohne doch deren chemische Natur zu berühren.

Aggregatzustände. Ein Stoff wie das Wasser, die Verbindung aus einem Teil Wasserstoff und acht Teilen Sauerstoff, die als stoffliches Individuum, rein nach seiner Zusammensetzung betrachtet, ausreichend durch die Formel H_2O gekennzeichnet wird, tritt uns je nach den Umständen als Eis, Wasser und Dampf entgegen und weist in diesen Formen so auffallende Verschiedenheiten auf, daß alle Sprachen einen eigenen Namen für jede von ihnen haben. Sucht man das Besondere einer jeden zu erfassen, so findet man bald, daß das in Merkmalen liegt, die sich an sehr vielen und ganz andersartigen Stoffen wiederfinden, denn es sind Eigentümlichkeiten der wechselbaren Zustände fest, flüssig, gasförmig, die man gewöhnlich als Aggregatzustände, nicht immer ebensogut als Formarten bezeichnet.

Der Aggregatzustand mit seinem Komplex typischer Kennzeichen bildet also eine erste Grundlage der Erscheinungsform der Stoffe und kann diese weitgehend verändern.

Wenn man einem Stoff, wie dem Wasser, in verschiedenen Aggregatzuständen begegnet, ist es meist leicht, festzustellen, daß es immer nur dieselbe Art Materie ist, die verschiedene Formen angenommen hat, weil er gewöhnlich durch einen einfach zu erzielenden Wechsel physikalischer Bedingungen hin und her durch jene hindurchgehen kann, ohne in seiner chemischen Beschaffenheit beeinflußt zu werden. Schon etwas umständlicher ist der Nachweis, daß auch Diamant, Graphit und Ruß nur verschiedene Erscheinungsformen des gleichen Kohlenstoffs

sind. Dafür sind aber die Unterschiede in den Eigenschaften dieser Körper so bedeutend, daß man zweifeln möchte, ob die Verschiedenheit nicht doch tiefer als nur im Zustand gesucht werden muß, und nur weil alle drei nach Qualität und Quantität die gleichen Umwandlungen durchmachen, indem aus 0,543 g von jedem ein Liter Kohlensäuregas und nichts anderes beim Verbrennen erhalten wird, haben wir an ihrer chemischen Übereinstimmung festzuhalten.

Zerteilungsformen. Wasser — wieder als Wasserstoffoxyd betrachtet — bildet aber nicht nur Eis, flüssiges Wasser und Dampf, sondern gibt auch das Material ab für Schnee und Hagel und Regen; es schlägt sich als Feuchtigkeit oder Tau auf festen Gegenständen nieder und erfüllt als Nebel die Atmosphäre. Das alles sind Erscheinungsformen, deren Wesen nicht einfach in den Begriffen des festen, flüssigen, gasförmigen Zustandes aufgeht.

Wohl ist Schnee leicht als festes Wasser erkennbar, aber damit ist wenig über die Eigenart dieser Form ausgesagt, und welch ein umfassender Begriff selbst in dem Wort „Schnee" noch wieder steckt, das mag, wenn nichts anderes, die Unterscheidungsweise des Gebirgskundigen lehren, der ihn wollig und klebrig, pulvrig und körnig, als Harsch und als Firn kennt und weiß, daß nicht nur verschiedene Anfangsformen auftreten, sondern diese auch mit der Zeit typische Veränderungen erfahren.

Ebenso wird es gewiß nicht genügen, eine Wolke als flüssiges Wasser zu betrachten. Der naive Beobachter wird sie, über ihren Zustand befragt, vielleicht am ehesten als ein Mittelding zwischen Dampf und Flüssigkeit bezeichnen. Wir sehen aber Wolken sich zusammenballen und in sich verschieben, dann wieder lange in den gleichen charakteristischen Gestalten stehen bleiben oder sich bewegen, und sich in unsichtbaren Dunst auflösen. Sie hüllen

uns als Nebel ein oder besprühen uns als Regen, wenn wir sie durchfliegen oder auf den Bergen durchschreiten; sie scheinen ihre eigene Farbe zu haben, wenn sie beleuchtet sind, und sind durchsichtig mit einer anderen, wenn sie in dünner Schicht von hellem Licht durchstrahlt werden, — das alles sind Eigenheiten, die dem Wasser nicht als Flüssigkeit und erst recht nicht als Dampf zukommen.

Auch Nebel oder Rauch wird niemand für ausreichend beschrieben halten, wenn es heißt, daß der eine flüssiges Wasser, der andere fester Kohlenstoff ist. Wohl fällt der Nebel schließlich in Flüssigkeitstropfen zu Boden oder sammelt sich als nasser Beschlag auf festen Gegenständen, selbst wenn sich an den äußeren Bedingungen nichts ändert, und der Rauch setzt sich als Ruß oder Kohlenstaub in unzweifelhaft fester Form ab, — aber sowohl Nebel wie Rauch bestehen oft lange als die Gebilde, die wir mit diesen Namen belegen; man denke an Londons sprichwörtlichen Nebel, an die Rauchwolken, die zum Bestandteil eines Landschaftsbildes werden können, wie die „Pinie" des Vesuvs, und man wird zugestehen müssen, daß Nebel und Rauch eigenartige und selbständige Äußerungen des Formbildungsvermögens der Materie sind.

Gehen wir weniger unmittelbar sich aufdrängenden Erscheinungen ähnlicher Art nach, so finden wir im beschreibenden Teile der Chemie selbst bei den einfachsten Körpern Beispiele genug für die Wandlungsfähigkeit der Form.

Die gewöhnliche physikalische Charakterisierung fester Stoffe bezieht sich auf einen kompakten, womöglich kristallinischen Körper; sie wird oft gänzlich unzutreffend, wenn man an seiner Stelle fein zerteiltes Material betrachtet, und sonst leicht feststellbare Unterschiede zwischen verschiedenartigen Stoffen verwischen sich häufig gänzlich mit der Zerteilung. Das eigenartige Lichtabsorptions- und Reflexionsvermögen, das die Metalle auszeich-

net und in seinen spezifischen Wandlungen als Farbe und Glanz ihre besondere Natur meist sicher erkennbar macht, tritt nur am dichten Objekt hervor, und verliert sich, wenn das Metall in Pulverform gebracht wird. Silber, das beim Erkalten seiner Schmelze oder aus Lösungen bei langsamer Abscheidung durch den elektrischen Strom in Kristallen entsteht, die ihre typische weiße Farbe und den lebhaften Spiegelglanz mit keinem anderen Stoffe teilen, erscheint bei anderer Darstellungsweise als graue bis schwarze unscheinbare Masse und nähert sich im Aussehen anderen Metallen; auch Gold verliert bei feinpulveriger Beschaffenheit vollständig sein spezifisches Aussehen und wird braun und glanzlos. In dünnen Häuten auf Glas ausgebreitet können beide Metalle wohl das Licht in der ihnen eigentümlichen Art zurückwerfen, sind aber mit verschiedenen auch beim gleichen Metall wechselnden Farben durchsichtig und vermögen die Elektrizität nur unvollkommen zu leiten, während doch Leitfähigkeit und Undurchsichtigkeit als charakteristische Kennzeichen metallischer Körper gelten.

Und nicht nur physikalische Eigenschaften erfahren durch die besondere Form eine Änderung. Auch die chemische Reaktionsfähigkeit wechselt unter Umständen vollkommen den Charakter. Eisen kann unter geeigneten Bedingungen aus Verbindungen als lockerer Staub abgeschieden werden, der sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Glüherscheinungen oxydiert, sobald er mit der Luft in Berührung kommt; dasselbe Metall also, das im kompakten Zustand als feuersicherstes Material dient, wird zum selbstentzündlichen, „pyrophorischen" Stoff, wenn es in feiner Zerteilung dem Luftsauerstoff eine große Angriffsfläche bietet.

Schwerer sind in ihrem Wesen gewisse Körper zu durchschauen, an deren Zusammensetzung mehrere Substanzen beteiligt sind.

Seit langem kennt man tiefrote, goldhaltige Flüssigkeiten, die das Metall weder als solches gelöst, noch in Gestalt einer Verbindung enthalten können. Sie galten zwar schon den einfacheren Vorstellungen B. J. Richters (1802) nur als Aufschlämmungen von Gold in Wasser, die zu fein sind, um sich zu Boden zu setzen, gaben aber später der chemischen Betrachtung viele Rätsel auf und werden heute jener eigenen Klasse von Gebilden zugezählt, die wir kolloide Lösungen nennen. Tatsächlich sind die Flüssigkeiten klar in der Durchsicht wie eine regelrechte Lösung, aber sie erscheinen eigentümlich trübe und selbst goldschimmernd im auffallenden Lichte und lassen, wenn auch oft äußerst langsam, allmählich ihren Goldgehalt als braunen Schlamm fallen, so daß sie im Grunde wirklich nur als feine Metallzerteilungen erscheinen.

Diese kolloiden roten Goldlösungen entstehen unter anderem, wenn man den schon fast aus dem Mittelalter überlieferten „Purpur des Cassius", der noch heute zur Erzeugung roter Farben auf Porzellan und zur Herstellung des Goldrubinglases Verwendung findet, in Wasser löst; auch in diesen Produkten ist daher das Gold offenbar in feiner Zerteilung, die sein ganz anderes Aussehen verursacht, enthalten. Wie Gold, läßt sich Silber in eine „lösliche" Form bringen, in der es lange als eine besondere Silberart betrachtet wurde, denn durch bestimmte Reagenzien werden aus Lösungen von Silberverbindungen dunkle, farbige Massen niedergeschlagen, die der Hauptmenge nach aus feinst zerteiltem Metall bestehen, zu lackartigen, festen Körpern eintrocknen und von Wasser wieder zu intensiv gefärbten, ebenfalls kolloiden Lösungen aufgenommen werden.

In einem Zustand verwandter, aber äußerlich doch ganz anderer Art, befindet sich die Materie in erstarrten leimhaltigen Flüssigkeiten, geronnenem Eiweiß, einge-

trockneten Lösungen von „Wasserglas“ u. a. Diese Gallerten, denen sich das Gewebematerial organischer Bildungen in seiner besonderen Beschaffenheit anschließt, repräsentieren eine Erscheinungsform, die der Zoologe v. Baer als einen Aggregatzustand für sich, als das „Fest-Weiche“, anzusprechen geneigt war, da sich in ihr mit der Formbeständigkeit fester Körper charakteristische Eigenschaften der Flüssigkeiten verbinden und sie sich nicht ohne weiteres den allgemeinen Formarten unterordnen läßt.

Auch die wesentlichen Eigentümlichkeiten organischer Säfte, wie Milch, Blut und anderer, sind nicht in die Beschreibung der Aggregatzustände einbezogen.

Milch passiert wohl wie eine reine Flüssigkeit gröbere Filter unverändert, aber beim Durchfließen feinporiger Tonwände werden aus ihr Kaseintröpfchen von fettartiger Konsistenz zurückgehalten, und dasselbe Material sondert sich bekanntlich auch bei der mechanischen Durchrührung in knetbaren Massen von einer dünneren, wässerigen Flüssigkeit ab, in der es sich vorher in feinster Zerteilung befunden haben muß. Sie und andere anfangs scheinbar einheitliche Körperflüssigkeiten verändern sich außerdem sehr bald, wenn sie von ihrem Ursprungsort getrennt und sich selbst überlassen werden, indem sie sich in ungleichartige Bestandteile scheiden, und man hat sie als physikalische Gebilde nach allem neben jene roten Goldlösungen und gelatinös erstarrenden Flüssigkeiten zu stellen, die wir als kolloide Substanzen in ihrer Eigenart des weiteren kennen lernen werden.

Der Begriff der Erscheinungsform. Mit den angeführten Tatsachen sollte Anschauungsmaterial für eine erste allgemeinere Betrachtung bereitgestellt werden. Was an den betrachteten Objekten auffällt, sind nicht Eigenheiten einzelner bestimmter Stoffe; die Stoffart ist für die Hervorbringung der Gebilde mehr oder minder gleichgültig, und es ist von vornherein zu betonen, daß

es sich auch da, wo man es nicht nur mit den Grundeigenschaften der festen, flüssigen, gasförmigen Formart zu tun hat, um allgemeine Zustände und überall sich wiederholende Erscheinungsformen handelt.

Sucht man in den Formen, die nicht durch die Charakteristik der Aggregatzustände zusammengefaßt werden, nach den wesentlichen Merkmalen des besonderen Zustandes, so wird man sie am besten finden und zugleich mit den formbestimmenden Faktoren, die mit dem Aggregatzustand gegeben sind, unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt bringen, wenn man an allgemeinste Eigenschaften der Materie anknüpft.

Was wir Materie nennen, stellte die ältere Physik als das Wägbare den imponderablen Substraten mancher Kräfte und Zustände gegenüber, während schon Boerhave, der zusammenfaßte, was das erste Drittel des 18. Jahrhunderts von ihren chemischen Unterschieden wußte, als Gegenstand der Lehre von der Materie ansah, „was in Gefäßen faßbar sei" — objecta quoties vasis capi queunt. In der Tat pflegen Raumerfüllung und Masse — denn diese wird ja im Gewicht gemessen — uns als Kennzeichen dafür zu dienen, daß wir überhaupt Materie vor uns haben. Aus dem Zahlenwert einer jeden dieser beiden Eigenschaften für sich erfahren wir weder, von welcher stofflichen Natur die angetroffene Materie ist, noch in welchem Zustand sie vorliegt. Erst wenn beide aufeinander bezogen werden, erhalten wir in der Dichte, als dem Verhältnis einer Masse zu dem Raum, den sie unter sonst vorausgesetzten Bedingungen einnimmt, eine spezifische Größe, die mitunter den Nachweis einer bestimmten Art von Materie ermöglicht. Dieses Verhältnis kennzeichnet aber für einen bestimmten Stoff unter Umständen zugleich einen Zustand, denn es ändert sich, wenn der Stoff die Formart wechselt, wenn er gelöst wird oder als fester Stoff eine andere Kristallform annimmt.

Der reziproke Wert der Dichte legt als spezifisches Volumen den Raum fest, den die gegebene Masse eines Stoffes unter der Wirkung seiner eigenen Kräfte erfüllt. Wird die Materie dahin gebracht, daß sie einen größeren Raum in Anspruch nimmt, so bedeutet das eine Zerteilung, die gewöhnlich mit charakteristischen, oft tiefgreifenden Eigenschaftsänderungen verbunden ist, und in allen Beispielen eines eigentümlichen Zustandes, die oben herangezogen wurden, ist die Eigenart der Form auf die spezifische Art, in der der Stoff zerteilt ist, zurückzuführen.

Von der Zerteilung und den Zerteilungsformen soll hier gesprochen werden. Unter den letzteren nehmen Gebilde von der Art, wie sie in den bunten Metallösungen, den Gallerten und Körperflüssigkeiten, vorgeführt wurde, den hervorragendsten Platz ein. In ihnen befindet sich die Materie im kolloiden Zustand, und sie selbst werden als Kolloide bezeichnet. Die wesentlichen Züge, die die Materie in ihnen angenommen hat, finden sich aber an Nebel und Rauch, den dünnen Metallschichten und vielen anderen Objekten wieder, so daß man auch an diesen Dingen den Kolloidzustand im weiteren Sinne gegeben sehen kann, und von beiden Gruppen aus gelingt es meistens, zu noch weiteren besonderen Formen vorzudringen und deren Eigentümlichkeit in ihrem spezifischen Zerteilungszustand zu erfassen.

Die verschiedene Zerteilung und Zusammenfassung des Stoffes ist für die Natur das Mittel, um über die Variation der stofflichen Qualität hinaus jene Fülle von Erscheinungsformen der Materie hervorzubringen, die wir mit einer lediglich chemischen Betrachtungsweise uns nicht verständlich zu machen vermögen.

Um die natürliche Formenwelt exakter Betrachtung zuzuführen und uns in ihr zu orientieren, ist es zuerst not-

wendig, den Begriff der Erscheinungsform etwas zu beschränken und die allgemeine Aufgabe bestimmter zu formulieren. Wir tun das, wenn wir das wichtigste Merkmal der Erscheinungsform in der Art sehen, wie eine gegebene Masse definierter Materie den Raum erfüllt und gegen ihre Umgebung abgegrenzt ist, und untersuchen, welche Bedingungen einer bestimmten Art der Raumerfüllung und Abgrenzung zugrunde liegen, welches Verhalten aus einer solchen folgt und welche Veränderungen in den Beziehungen zu anderen Eigenschaften eintreten, wenn jene sich ändern.

Es mag scheinen, als ob wir uns mit dieser Vereinfachung und Beschränkung des Problems weit von den natürlichen Erscheinungen und ihrem Reichtum entfernen, und gewiß bedeuten sie eine Verengerung des Sehfeldes.

Dafür aber wird die Möglichkeit eingetauscht, die Erscheinungsform im einzelnen Falle zu bestimmten physikalisch-chemischen Begriffen und Gesetzen in Beziehung zu bringen und damit in ihrem Wesen genauer zu erkennen.

Als einer der Wege, auf denen man hier vorgehen kann, erscheint dann der, von dem Zustand größter Dichte oder geringster Raumerfüllung und kleinster Entwicklung der Abgrenzungsfläche auszugehen. Beides wird beim festen und flüssigen Körper angetroffen, und da somit der Aggregatzustand das erste ist, was sich als bedeutungsvoll für den Zerteilungszustand erweist, ist es angebracht, sich das Eigentümliche der allgemeinen Formarten und der sonstigen homogenen Zustände vor Augen zu halten, um damit zugleich die Grundlagen für die Betrachtung und Beurteilung auch des kolloiden Zustandes zu gewinnen.

Zweite Vorlesung.

Die homogenen Zustände.

1. Der feste Körper.

Im festen Zustande nimmt der einheitliche Stoff unter der Wirkung seiner eigenen Kräfte ein Volumen ein, das schon nahezu dem kleinsten Raum, auf den eine gegebene Masse überhaupt zusammengedrängt werden kann, entspricht. Der feste Körper setzt daher der weiteren Verdichtung durch allseitig gleichen Druck einen bedeutenden Widerstand entgegen, während auf der anderen Seite die anziehenden Kräfte seine einzelnen Teile so fest zusammenhalten, daß er weder durch die Ausdehnung, die er von innen heraus beim Erwärmen erfährt, noch durch einen Zug von außen dazu gebracht werden kann, ohne Lösung des Zusammenhalts einen wesentlich größeren Raum als sein Minimalvolumen auszufüllen. Auch der Abtrennung der einzelnen Teile widerstreben die Kohäsionskräfte teilweise sehr energisch, und wenngleich durch äußere Eingriffe die Teile des festen Körpers gegeneinander verschoben werden können, so ist doch hierbei eine beträchtliche Arbeit gegen die elastischen Kräfte zu leisten, und es wird nur ein Spannungszustand geschaffen, dessen unter Umständen große Energiespeicherung eine Rückkehr zur ursprünglichen Form und Lage bewirkt, sobald die formändernden Kräfte zu wirken aufhören und nicht schon zu einer vollständigen Lösung des Zusammenhangs oder einer neuen Gleichgewichtslage geführt haben.

Diese Eigenheiten sind es, die die feste Materie in den Stand setzen, eine ihr einmal erteilte Form beizubehalten. Sie sind die Grundlage dafür, daß wir unter natürlichen und künstlichen Gebilden von allen möglichen äußeren Formen leben, die das Stabile in unserer Umwelt aus-

machen und die bleibenden Richtungsmale in der Flut der vorübergehenden Erscheinungen sind. Die Züge der Landschaft und die geologischen Bildungen, auf denen sie sich aufbaut, sind ebenso wie die natürliche Gestalt von Pflanze, Tier und Mensch, durch die Formbeständigkeit ihrer festen Bestandteile bedingt, und in diese Körperwelt, die ihre Gestaltung den verschiedensten natürlichen Prozessen des Aufbauens und Abtragens verdankt, ordnen sich die durch willkürliche Bearbeitung fester Materie geformten Gegenstände unserer Umgebung kraft derselben Eigenschaften ein.

Kristalle. Der feste Stoff hat aber auch eine eigene Form, die ihm nicht durch Einwirkung von außen aufgeprägt wird, und hierin liegt eine der wesentlichsten Eigentümlichkeiten des festen Zustandes. Er besitzt nicht nach allen von einem Punkt auslaufenden Richtungen die gleichen physikalischen Eigenschaften, und es ist daher nicht gleichgültig, in welcher Richtung man ihn betrachtet; er ist „anisotrop" oder hat „Vektorialität".

Diese Verschiedenheit nach der Richtung kommt am auffallendsten in der äußeren Begrenzung zum Vorschein. Denn da das Verhalten von der Richtung abhängt, bildet sich der feste Körper bei ungestörter Entwicklung, auch wenn ihm von allen Seiten in gleicher Weise Material zugeführt wird, nicht gleichartig aus. Vielmehr entstehen Kristalle, d. h. Gebilde, die von natürlichen ebenen Flächen in bestimmter Lage umschlossen sind und deren Form in einem gesetzmäßigen Zusammenhang mit ihren sonstigen Eigenschaften steht. Die äußere Gestalt ist also nicht das alleinige Merkmal des kristallisierten Zustandes, denn sie ist selbst nur die Folge einer inneren Struktur des Kristalls, die sich vielfach in der richtungsweisen Verschiedenheit optischer, elektrischer, thermischer Eigenschaften deutlicher äußert als in jener. Aber allerdings ist die Zahl der Richtungen, nach denen Unter-

schiede bestehen, erfahrungsgemäß bei den Eigenschaften am größten, die den Zusammenschluß der Materie zum Kristall und ihren Austritt aus ihm regelt, und daher wird die Kristallform zum bevorzugten Kennzeichen des anisotropen Zustandes.

Jedem festen Stoff kommt nun eine bestimmte Kristallform zu, die der Ausdruck seiner besonderen Natur ist. Infolgedessen treten chemisch ähnliche Stoffe meist in ähnlichen Kristallformen auf, und bestimmte Änderungen im chemischen Aufbau bringen bestimmte Wandlungen der Kristallform hervor, Tatsachen, die als Isomorphie und Morphotropie in der Lehre von den Kristallen behandelt werden und schlagend beweisen, daß die stoffliche Beschaffenheit die Grundlage dieser Erscheinungsform ist.

Die sämtlichen, überhaupt möglichen Kristallformen lassen sich aber auf nur sechs oder sieben Achsensysteme beziehen und, wenn man noch ihre Symmetrieverhältnisse berücksichtigt, in nicht mehr als 32 Formenklassen einordnen.

Auf die Darstellung eines regelmäßigen Vielflächners, der das geometrische Modell des einen oder anderen Falles dieser Richtungs- und Symmetrieverschiedenheiten ist, arbeitet die Natur bei der Bildung eines kristallisierten Stoffes gewissermaßen hin, und das Ideal sucht sie zu verwirklichen, indem sie um einen in mikroskopischer Kleinheit zuerst auftretenden Keim Schicht um Schicht aus der beweglichen dampfförmigen oder flüssigen oder gelösten formlosen Masse, die ihn umgibt, gleichartig ablagert. Ein Kristall wächst also, indem die ursprüngliche Gestalt in paralleler Anordnung immer wiederholt wird, und auch der Splitter eines größeren Kristalls besitzt die Fähigkeit, neue Teilchen so um sich zu gruppieren, daß sich die Grundgestalt wieder herstellt.

Gleichwohl kann der Kristall nach verschiedenen Richtungen verschieden ausgestaltet und in seiner Grund-

form verändert werden. Die Ablagerung von Materie schreitet bisweilen trotz unbehinderter Entwicklungsmöglichkeit in einer Richtung rascher vorwärts als in der andern. So entstehen, wenn bei der Ausbildung zwei Dimensionen vor der dritten begünstigt werden, blättrige und tafelförmige Individuen; wenn nur eine bevorzugt wird, nadel- und stabförmige Kristalle, während bei gleichmäßiger Beteiligung aller drei Richtungen ein körniger Typus resultiert. Immer aber lassen sich die oft sehr verschiedenen Gestalten auf eine der geometrischen Grundformen zurückführen.

Kristallinische Aggregate. Der wirkliche Formenreichtum der kristallisierten Materie ist jedoch trotz der Möglichkeit verschiedener Ausgestaltung eines Grundmodells nicht in der Systematik der Kristallformen auszuschöpfen, sondern die Erscheinungsform desselben einheitlichen kristallinen Stoffes, dem als solchen nur Formen mit bestimmtem Achsenverhältnis zugeordnet sind, wird auch noch durch die Art bestimmt, in der die Individuen zu größeren Aggregaten zusammentreten.

Die zur Verfügung stehende Masse eines kristallisierbaren Stoffes kommt fast nie in einem einzigen Individuum zur Abscheidung. Im Gegenteil fordert die Entstehung großer Kristalle besonders günstige Umstände, die unter natürlichen Verhältnissen oft in unendlich viel höherem Maße gegeben sind, als bei künstlichen Züchtungsversuchen. Aber selbst bei günstigsten Bedingungen scheinen einer bestimmten kristallinischen Substanz bestimmte Grenzen für das Wachsen ihrer Kristalle gesteckt zu sein; wenn sie erreicht sind, schließt sich die Materie leichter zu einem neuen Kristallindividuum zusammen, als daß sie die Größe eines schon vorhandenen noch weiter vermehrt.

Die absolute Größe einzelner Kristalle kann sehr beträchtlich sein und bei derselben Substanz in weitem Um-

fange schwanken. Siliziumdioxyd bildet — wie in den berühmten Bergkristallen vom Tiefengletscher im Berner Museum — Säulen von Meterhöhe und -dicke, die aus einem einzigen Kristall bestehen, und von diesen riesigen Dimensionen sinkt die Größe seiner natürlichen Kristalle über alle Stufen zu mikroskopischer Kleinheit herab, während es künstlich nur schwer kristallisiert zu erhalten ist. Andere Kristalle, etwa Eisenmineralien, erreichen auch in der Natur niemals eine solche Größe, obwohl die Bedingungen an sich nicht ungünstiger sind und es nicht an ihrem Material fehlt; und manche nur künstlich darstellbare Substanzen, wie die Vitriole, Alaune u.a., lassen sich bei gehöriger Pflege zu Kristallen von Faustgröße züchten, während andere unter den gleichen Umständen nicht über sehr kleine Individuen hinauszubringen sind.

Es ist nun weiter ein verhältnismäßig seltener Fall, daß ein Kristallindividuum, sei es bei künstlicher Züchtung, sei es in der Natur, frei und vollständig ausgebildet entsteht. Von den äußeren Einengungen der freien Entwicklung, die z. B. dadurch zustande kommen, daß die Kristalle auf einer Unterlage oder an einer Grenzfläche erscheinen, sei abgesehen. Jedoch pflegen schon die verschiedenen Kristalle derselben Substanz, namentlich da, wo viele Individuen auf engem Raume auftreten, sich gegenseitig in spezifischer Weise zusammenzudrängen und ihre freie Formausbildung zu behindern. Es entstehen unregelmäßige Einzelgebilde, die oft mit der mathematischen Grundform des Kristalls nichts mehr gemein haben und die Beziehungen zu ihr nur durch die richtungsweise Verschiedenheit ihrer optischen und sonstigen Eigenschaften zu erkennen geben. Die Gesamtheit des in dieser Art verdichteten Stoffes ist ein kristallinisches Gefüge oder Aggregat. In einem solchen kann noch wahrnehmbar sein, daß die feste Masse aus Kristall-

individuen zusammengesetzt ist, die sich neben-, über- und durcheinander gebildet haben. In dem Maße aber, als die Dimensionen der ineinandergeschobenen und miteinander verwachsenen Kristalle abnehmen, wird es schwerer, überhaupt die kristallinische Beschaffenheit noch festzustellen; man hat dann, wie in manchen natürlichen Kalksteinen, Gipsen, Hornsteinen u. a., dichte und derbe Massen vor sich, die erst durch stärkere Vergrößerung zu Anhäufungen feinster Kriställchen aufgelöst werden.

Die kristallinischen Aggregate stellen eine Erscheinungsform des einheitlichen festen Stoffes dar, innerhalb deren höchst charakteristische Verschiedenheiten auftreten.

Die Beschaffenheit des Gefüges wird in erster Linie durch die Größe, Form, Lage und Verwachsungsart der Individuen bestimmt. Gleichmäßige körnige Ausbildung der Einzelkristalle hat eine körnige Struktur zur Folge, und ebenso entstehen bei anderer Ausbildungsform lamellare oder faserartige Aggregationen. Die Kristalle können um einen Punkt gruppiert oder längs einer Geraden angeordnet oder über eine Fläche ausgebreitet sein und dadurch zur Bildung von Sternen oder Rosetten, Stengeln oder Ästen und vielen anderen besonderen Formen Anlaß geben. Die Art und Innigkeit der Verwachsung ist etwa danach zu beurteilen, ob die ganze Masse fest oder locker, bröckelnd oder zerreiblich usw. ist, und nach vielen anderen Gesichtspunkten lassen sich unterscheidende Merkmale aufstellen.

Durch die Vereinigung vieler Individuen entstehen dann mitunter Formen, die eine gewisse Selbständigkeit und sogar an Kristallformen erinnernde Regelmäßigkeit aufweisen. Solche Gebilde treten auch selbst wieder zu Aggregaten zusammen, deren Beschaffenheit in derselben Weise, wie die der primären Kristallgruppen von ihrer Form, Größe und gegenseitigen Lage abhängt, und derartige

Aggregationen aus sekundären Bestandteilen können sich des weiteren wiederholen, so daß eine große Mannigfaltigkeit in die Gefügeform kommt.

Die Betrachtung und Differenzierung der natürlichen kristallinen Aggregationen hat von je für die Charakterisierung der Mineralien eine Rolle gespielt. In neuerer Zeit sind sie in der Wissenschaft der Metallographie zu besonderer Bedeutung gelangt, da mechanische und andere physikalische Eigenschaften der Metalle und Metallegierungen weitgehend von der Art des kristallinen Gefüges abhängen, und auch sonst sind sie für das Verständnis der Ausbildungsformen fester Stoffe wichtig.

Über die Faktoren, die ein bestimmtes Gefüge hervorbringen, ist vorerst nur wenig bekannt, geradeso wie man auch über die Ursachen der besonderen Ausbildungsart eines einzelnen Kristalls, die ja die Grundlage des ersteren ist, höchst mangelhaft unterrichtet ist. Immerhin hat man es des öfteren in der Hand, eine bestimmte Kristalltracht oder auch bestimmte Aggregationsform hervorzurufen, indem man einen festen Körper bei Anwesenheit gewisser „Lösungsgenossen" sich bilden läßt. Mit diesem Namen werden Stoffe bezeichnet, die sich neben der ausscheidbaren Substanz in einer Flüssigkeit befinden, ohne sich selbst auszuscheiden. So veranlaßt Harnstoff als Lösungsgenosse von Kochsalz, daß das Salz, statt wie gewöhnlich in Würfeln, in Oktaedern kristallisiert; kohlensaurer Kalk entsteht aus Lösungen, welche Magnesiumsalze enthalten als rhombischer Aragonit, während er unter denselben Bedingungen aus reinen Kalziumlösungen als hexagonaler Kalzit erscheint, und die Gegenwart gewisser anderer Stoffe bedingt das Auftreten bestimmter Kristallanhäufungen an Stelle ausgebildeter Einzelindividuen.

Die kristalline Natur der Aggregationen beruht auf ihrer Zusammensetzung aus Einzelkristallen und wird

z. B. in optischer Hinsicht ausschließlich durch die Verschiedenheit der Eigenschaften, die diese in den Achsenrichtungen haben, bestimmt. Je kleiner die Kriställchen werden und je inniger sie ineinandergefügt sind, desto mehr verliert sich in mancher Hinsicht die Verschiedenheit nach den Richtungen. Das optische Verhalten pflegt aber auch dann noch auf die anisotrope Beschaffenheit der scheinbar undifferenzierten Masse hinzuweisen und den Charakter als kristallines Gefüge an den Tag zu bringen.

Amorphe Körper. Neben den anisotropen, kristallinischen Körpern gibt es jedoch isotrope, bei denen der Unterschied der Richtungen für sämtliche physikalische Eigenschaften wegfällt. Feste Stoffe dieser Art bevorzugen auch bei der Entstehung aus beweglicher Materie keine räumliche Richtung und nehmen daher von sich aus keine bestimmte Gestalt an, sondern sind gestaltlos, „amorph“.

Die amorph-festen Körper teilen mit den kristallisierten oft die geringe Verdichtbarkeit und starke Verschiebungselastizität und tragen damit wesentliche Merkmale des festen Zustandes an sich. Aus diesem Grunde ist es für viele Betrachtungen zweckmäßig, sie ebenso wie die kristallisierten schlechthin als „fest“ zu bezeichnen.

Auf der anderen Seite fehlen ihnen jedoch, namentlich in den Beziehungen zu den anderen Zuständen, von denen in der nächsten Vorlesung gehandelt werden soll, so charakteristische Eigentümlichkeiten der kristallisiert-festen Stoffe, daß es angemessener erscheint, die amorph-feste Form der Materie mit den ebenfalls isotropen flüssigen und gasförmigen Zuständen zusammenzufassen und nur den kristallisierten als den eigentlichen festen Zustand anzusehen; sie schließt sich dann, wie sich zeigen wird, unmittelbar den Flüssigkeiten an.

Das Material eines großen Teiles der auf verschiede-

ner Zerteilungsart beruhenden Erscheinungsformen, die den Hauptgegenstand dieser Vorlesungen bilden, besteht aus amorph-festem Stoff, und es spielen infolgedessen beide Seiten im Wesen dieses Zustandes eine wichtige Rolle für die Eigenartigkeit ihres Verhaltens.

2. Die Flüssigkeit.

Wie die festen Stoffe haben auch die flüssigen ein eigenes Volumen. Ihre spezifische Raumerfüllung nähert sich im Betrage der der festen Körper, und sie widersetzen sich daher auch einer Volumenänderung durch Druck mit ähnlichem Erfolge.

Wesentlich geringer ist dagegen der Widerstand, den die Flüssigkeiten einer Verschiebung ihrer Teilchen entgegenstellen. Die innere Reibung, von der die Verschiebbarkeit abhängt, kann zwar bei verschiedenen Flüssigkeiten sehr verschiedene Werte haben, beansprucht aber zu ihrer Überwindung eine verhältnismäßig geringe Arbeitsleistung, so daß schon die Erdschwere dem flüssigen Stoff die ebene Oberfläche aufdrückt, die wir an jeder Anhäufung von ihm zu sehen gewohnt sind.

Um eine Flüssigkeit handhaben zu können, müssen wir sie wenigstens teilweise mit starren Grenzwänden umgeben. Nur diese verleihen ihr also die Raumform, mit der sie in die Erscheinung tritt; werden sie zurückgerückt, so breitet sich der flüssige Körper aus, indem sich seine Körperform mehr und mehr ins Flächenhafte verliert. Wenn es jedoch von den Aggregatzuständen heißt: der feste Stoff sucht sein Volumen und seine Form beizubehalten, der flüssige bewahrt nur sein Volumen, der gasförmige tut auch das nicht, — so trifft diese Kennzeichnung für den flüssigen Zustand nicht ganz den Sachverhalt. Auch einer Flüssigkeit kommt von Haus aus eine bestimmte Form zu, die sie festzuhalten vermag, wenn sie der Einwirkung äußerer Kräfte und vor allem der Schwere

entzogen ist, und auf die sie wieder hindrängt, wenn sie ihr durch fremde Kräfte genommen wurde.

Die Kräfte freilich, die bei den Flüssigkeiten die Formbeständigkeit bedingen, sind von anderer Art als bei den festen Stoffen. Sie sitzen in den Grenzflächen und äußern sich als eine Oberflächenspannung, die zwar auch den festen Körpern nicht fehlt, aber ausschlaggebend doch nur das Verhalten der flüssigen beeinflußt. Unter ihrer Wirkung sucht die Flüssigkeit die kleinste nach den Umständen mögliche Oberfläche anzunehmen. Sie formt sich daher, wenn sie dem Einfluß der Schwere entzogen wird, zur Kugel, als derjenigen Körperform, bei der das Verhältnis von Oberfläche und Rauminhalt den kleinsten Wert hat, und macht dadurch in vieler Hinsicht den Eindruck, als ob sie von einer dünnen, festen Haut umgeben wäre, deren Elastizität als Ursache ihres besonderen Verhaltens erscheint.

Gewöhnlich freilich tritt die Oberflächenspannung an Objekten, die ihrer Einwirkung unterliegen, mit anderen formbestimmenden Faktoren in Konkurrenz, woraus dann besondere Erscheinungen hervorgehen. Auch kommt sie mittelbar noch in viel mehr Dingen, als nur ihrem Vermögen, einer Masse bestimmte äußere Gestalt zu geben, zum Vorschein, und es wird in einer Vorlesung über Grenzflächenkräfte an das hier Gesagte anzuknüpfen sein.

3. Das Gas.

Ein viel größerer Sprung als von den festen Körpern zu den Flüssigkeiten, führt vom flüssigen Zustande aus zu den Eigenschaften der gasförmigen Materie.

Was jenes Merkwort behauptet, besteht zu Recht: das Gas sucht weder eine Form noch ein Volumen festzuhalten. Die Arbeit, durch die eine Verschiebung der Teile gegeneinander erreicht wird, ist minimal, denn die innere Reibung der Gase ist noch wesentlich geringer, als die

der Flüssigkeiten und unterstützt in keiner Weise die Annahme einer eigenen Gestalt. Eine Gasmasse beansprucht von sich aus keinen bestimmten Raum, vielmehr ist, ebenso wie die Gestalt, die Dichte durch das Gefäß bestimmt, in dem sie eingeschlossen wird, und jeder dargebotene Raum wird gleichmäßig erfüllt. Das Ausbreitungsbestreben, das sich hierin äußert, kann als die wesentlichste Eigentümlichkeit der Materie im Gaszustand angesehen werden. Es bewirkt, daß zwei Gase, die in Berührung kommen, ineinander diffundieren und ohne äußeres Zutun eine vollständige Durchmischung erfahren. Die Fähigkeit aber, auch einen größeren Raum einzunehmen, als ihn das gerade umschließende Gefäß darbietet, offenbart sich in dem Druck, den das Gas gegen die einengenden Wände ausübt, und dieser Druck ist bei sonst gleichen Verhältnissen um so größer, je mehr Substanz im gleichen Raum abgeschlossen ist. Er wird dadurch zum Maß der Konzentration gasförmiger Materie, des Verhältnisses ihrer Masse zu dem Raum, in dem sie verteilt ist. Die Diffusion besteht dann darin, daß das Gas von Stellen höherer zu Stellen niederer Konzentration fortschreitet, bis diese überall gleich geworden ist, und der Druck selbst kann als die treibende Kraft der Diffusion angesehen werden.

Dieser Druck muß überwunden werden, wenn der Raum verringert, wenn die Gasmasse auf ein kleineres Volumen zusammengedrängt werden soll. Eine Verdichtung der Materie erfordert also geradeso wie bei Flüssigkeiten und festen Körpern eine Arbeitsleistung. Aber die durch Anwendung entsprechender Druckgrößen zu erreichenden Änderungen im Verteilungszustande sind bei weitem größer als beim flüssigen und festen Stoff, und ein beliebiges Quantum Gas kann nicht nur vermöge seiner Fähigkeit, sich freiwillig durch seine eigenen Kräfte zu zerteilen, jeden noch so großen Raum gleichmäßig erfüllen, sondern auch

auf einen sehr kleinen Raum komprimiert werden. Dies alles ist ein Zeichen, daß die Materie als Gas sich schon von vornherein in einem Zustand außerordentlich feiner Zerteilung befindet, und noch besonders deutlich wird dies, wenn man sich erinnert, daß 1 g Wasser bei normalen Bedingungen den Raum von 1 ccm einnimmt, 1 g Wasserstoffgas aber 11,2 l erfüllt.

Auch die Ausdehnung, die eine Gasmasse durch Erwärmung erfährt, ist dem Betrage nach nicht mit der flüssiger und fester Körper zu vergleichen, und macht eine auffallende Eigentümlichkeit des Gaszustandes aus.

Das Gas vergrößert sein Volumen bei einer Temperaturerhöhung um noch nicht 300^0 auf das Doppelte, genau gemessen um $^1/_{273}$ des anfangs eingenommenen Raumes für jeden Grad der hundertteiligen Skala, und verringert es in gleicher Weise bei der Abkühlung. Geben die Wände des Raumes, in dem eine Gasmasse eingeschlossen ist, der Änderung der Temperatur nicht nach, so steigt und sinkt in demselben Betrage der Druck. Da man also jedesmal eine Verringerung des Drucks um $^1/_{273}$ des Anfangswertes konstatieren würde, wenn man Grad um Grad mit der Temperatur herabgeht, so muß bei -273^0 der Druck Null werden, und von diesem Punkt an in gleichem Maße wie die Temperatur wachsen. Wir zählen daher die Temperatur von diesem „absoluten" Nullpunkt an und sagen, daß der Druck eines Gases proportional der absoluten Temperatur steigt.

4. Die Lösung.

Was bisher von den Zuständen der Materie gesagt wurde, bezog sich auf einheitliche Körper, auf Stoffe, die sich höchstens noch durch chemische Operationen in einfachere Bestandteile zerlegen lassen. Wird von solchen Körpern ein beliebiger Teil mechanisch abgetrennt, so zeigt der Teil stofflich und physikalisch das gleiche

Verhalten wie das Ganze und der Rest, man mag die Teilung fortsetzen so lange man will. Solche Körper nennen wir homogen, und es war daher bislang von homogenen Zuständen die Rede.

Daneben gibt es nun Gebilde, die auch in diesem Sinne „homogen" sind, die sich aber doch durch physikalische Mittel in stofflich verschiedene Bestandteile zerlegen lassen, also nicht als „einheitlich" bezeichnet werden dürfen. Es sind das die homogenen Mischungen, die als solche gasförmig, flüssig oder fest sein können, deren Eigenart aber nicht einfach in der Charakteristik dieser Zustände beschrieben ist.

Zwischen den verschiedenen Arten von homogenen Mischungen, bestehen Unterschiede, die schon aus der Formart entspringen. Zwei Gase sind vollkommen mischbar und die Gesetze des Gaszustandes finden ohne weiteres auf die Mischung Anwendung. Bei den sonst möglichen Kombinationen — flüssig-gasförmig, flüssig-fest, flüssig-flüssig, fest-fest — ist aber die Mischbarkeit beschränkt, und es ergeben sich daraus besondere Verhältnisse.

Zu den homogenen Mischungen gehören die Lösungen aller Art. Wird deren Charakter als Mischung besonders betont, so soll das darauf hinweisen, daß es prinzipiell gleichgültig ist, welcher Bestandteil als Lösungsmittel angesehen wird. Bei der Auflösung von Zucker in Wasser hat eine so vollständige Durchdringung beider Stoffarten stattgefunden, daß man das Wasser ebensogut im Zucker, wie umgekehrt den Zucker im Wasser gelöst betrachten kann. Es ist jedoch üblich, diejenige Komponente der Lösung als Lösungsmittel anzusehen, die der Mischung die Formart erteilt, und das wird in den meisten Fällen zugleich diejenige sein, die im Überschuß vorhanden ist. Auch hier soll nicht etwa von diesem Brauch abgewichen werden, doch mag der Hinweis, daß

man bei zwei vollkommen mischbaren Flüssigkeiten wie etwa Alkohol und Wasser vom wasserhaltigen Alkohol zum alkoholhaltigen Wasser durch stetige Änderung des Mischungsverhältnisses gelangen kann, das Relative, das in der Benennung liegt, ins rechte Licht rücken. Da die Eigentümlichkeiten der Lösungen bei den flüssigen Gemischen am deutlichsten hervortreten, kann sich die Betrachtung im wesentlichen auf diese beschränken.

Wenn man zu sagen pflegt, daß die Eigenschaften einer Mischung im Gegensatz zur chemischen Verbindung sich als Summe der Eigenschaften ihrer Bestandteile darstellen, so ist dies in solcher Allgemeinheit allenfalls für die Mischung zweier Gase richtig, trifft aber bei den flüssigen Lösungen nur für einzelne Eigenschaften zu. Schon unter den allgemeinsten Eigenschaften der Materie gilt nur für die Masse vollkommene „Additivität", d. h. nur das Gewicht der Mischung ergibt sich streng als die Summe des Gewichts der Bestandteile. Die Raumerfüllung zeigt bereits Abweichungen, denn der von der Lösung beanspruchte Raum kann größer oder kleiner sein, als ihn die unvermischten Bestandteile im ganzen einnehmen, und spezifische Wirkungen, wie Lichtbrechung, Farbe u. a., sind für die Lösung vielfach anders, als sie nach der Mischungsregel aus den Werten für das Lösungsmittel und das Gelöste berechnet werden.

Man kann in diesem Zusammenhange auch an die Formart als an eine allgemeine Eigenschaft denken und eine Frage aufwerfen, die hier vielleicht spitzfindig erscheint, aber an späterer Stelle zu Bedeutung kommen wird: Bleibt die Formart, die jedem der unvermischten Stoffe zukam, auch nach der Mischung erhalten? Mit anderen Worten: Ist die Lösung eines festen Stoffes eine Mischung aus Festem und Flüssigem oder aus Flüssigem und Flüssigem? Niemand wird eine andere Antwort haben als die, daß die Lösung von Zucker in Wasser eine Flüssigkeit ist,

und daß die Eigenschaften seines ursprünglichen Zustandes untergegangen sind in denen der Formart des Lösungsmittels. Nicht anders ist es, wenn sich Sauerstoffgas in Wasser löst. Denn in der Tat finden sich an der Lösung nur die allgemeinen Eigentümlichkeiten der Flüssigkeit wieder, während die Fortexistenz des gelösten Stoffes in der Lösung sich nur durch Änderungen verrät, die Größen, wie die innere Reibung, die Oberflächenspannung usw., gegen das reine Lösungsmittel erfahren. Offenbar hat es keinen Sinn mehr, bei den Bedingungen, unter denen sich der gelöste Stoff nunmehr befindet, nach seiner Formart zu fragen, sondern es ist für ihn ein ganz neuer Zustand eingetreten, der seine besondere Betrachtung verlangt.

Wenn anderseits flüssiges Wasser von der Luft aufgenommen wird, so entsteht eine gasförmige Lösung, in der man das Wasser sicher nicht mit seinen Eigenschaften als Flüssigkeit suchen, sondern ohne weiteres ein Gasgemisch sehen wird.

Auch zu festen Lösungen können zwei Substanzen sich vermischen. Eine feste Lösung liegt vor, wenn die beiden Stoffe in so vollkommener Durchdringung, daß auf sie die Kennzeichnung der homogenen Gebilde zutrifft, einen festen Körper bilden. Ist der feste Körper kristallisiert, so haben wir es mit Mischkristallen zu tun, bei denen gelöste Stoffe sich vollständig in das Gefüge des einzelnen Kristalls einpassen. Bei den amorphfesten Stoffen führt die Aufnahme eines zweiten festen Stoffes in stetigem Übergang einerseits zu den homogenen flüssigen Gemischen, anderseits zu Produkten, die uns als Adsorptionsgemische später ausführlich beschäftigen werden.

Dritte Vorlesung.

Die Beziehungen zwischen den Zuständen.

1. Inhomogene Systeme und physikalisches Gleichgewicht.

Von den Zuständen, deren Eigentümlichkeiten im vorhergehenden kurz gekennzeichnet wurden, ist der eine oder andere einer bestimmten Art von Materie nicht ein für allemal zugeordnet. Ein fester Stoff kann verflüssigt, ein flüssiger vergast werden und jeder kann aus dem Gas flüssig oder fest zurückerstehen. Die Zustände sind also wechselseitig ineinander überführbar.

In dem Augenblick, in dem ein Stoff aus dem einen Zustand in einen andern überzugehen beginnt, entsteht ein Gebilde, das als Ganzes betrachtet an verschiedenen Stellen verschiedene Eigenschaften hat. Es bilden sich zwischen Partien verschiedener Formart Trennungsflächen aus, an denen unvermittelt z. B. Festes in Flüssiges oder Flüssiges in Gasförmiges übergeht und eine Scheidung der ungleichartigen Teile durch mechanische Mittel möglich wird. Ein solches Gebilde ist ein heterogenes oder inhomogenes System und seine mechanisch abtrennbaren Teile heißen die Phasen dieses Systems.

Die Überführung in einen andern Zustand erfolgt durch Änderung der äußeren Umstände, unter denen Druck und Temperatur die wichtigsten sind. Werden die alten Bedingungen wiederhergestellt, so bildet sich auch der alte Zustand zurück, und es müssen infolgedessen Bedingungen existieren, bei denen weder in der einen noch in der andern Richtung eine Umwandlung eintritt, bei denen der eine Zustand gerade so gut bestehen kann wie der andere oder, um es anders auszudrücken, beide im Gleichgewicht miteinander sind. Das Bild ist natürlich der Mechanik entnommen, und seine Bedeutung liegt auf der

Hand. Wie je nach der ziehenden Kraft die Wage in der einen oder andern Richtung sich bewegt und nur wenn Last und Gewicht gleich sind, in ihrer Lage bleibt, so gibt es auch hier einen Ruhezustand für das Geschehen, der dem Zustand gleicher Belastung der Arme an der Wage entspricht.

Der Begriff des dynamischen Gleichgewichts hat sich für das Verständnis nicht nur vieler physikalischer Zustände, sondern auch des Ergebnisses zahlloser chemischer Vorgänge als außerordentlich fruchtbar erwiesen, und sogar bei Betrachtung gewisser Erscheinungsformen der Stoffe ist die Auffassung, daß eine scheinbar fixierte Form auf der gegenseitigen Aufhebung entgegengesetzt gerichteter Kraftwirkungen beruhen kann, häufig der Schlüssel zu ihrer richtigen Beurteilung.

Für die Erörterung im einzelnen werden wir uns auch hier zunächst an den einheitlichen Körper halten und der feste kristallisierte Stoff bildet dann wieder den natürlichen Ausgangspunkt.

2. Schmelzen und Erstarren.

Wird einem kristallisierten Körper Wärme zugeführt, so steigt seine Temperatur, bis er zu schmelzen beginnt; nach Erreichung des Schmelzpunktes bleibt sie trotz weiterer Wärmezufuhr stehen, bis die Verflüssigung vollständig geworden ist, und erst dann überträgt sich die höhere Temperatur der Umgebung wieder auf die Schmelze. Da die während des Schmelzens zugeführte Wärme sich nicht am Thermometer zeigt, muß sie in der Schmelze verschwunden sein. Der flüssige Stoff hat also einen größeren Wärmeinhalt oder stellt gegenüber der festen die energiereichere Form dar, und nach dem Grundgesetze allen Naturgeschehens, dem allgemeinen Satze, daß Energie nicht geschaffen und nicht vernichtet werden kann, muß die „Schmelzwärme" als „Erstarrungswärme"

beim Übergang vom flüssigen zum festen Zustand wieder zum Vorschein kommen. In der Tat wiederholen sich alle Erscheinungen bei der Abkühlung der Flüssigkeit in umgekehrter Richtung: die Temperatur sinkt, bis der Erstarrungspunkt erreicht ist, dort macht sie halt, bis alles fest geworden, weil die auftretende Erstarrungswärme den Wärmeentzug von außen ausgleicht, und sinkt erst an dem festen Körper weiter.

Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt fallen zusammen. Eis schmilzt zu Wasser, sobald die Temperatur über 0^0 steigt, wie Wasser zu Eis erstarrt, sobald sie darunter sinken will, und nur bei 0^0 existiert Eis neben Wasser. Wohl kann, wie jedermann weiß, Eis vorübergehend in wärmerem Wasser sich finden, aber es vermindert dauernd seine Masse. Die Temperatur von 0^0 trennt die Temperaturgebiete, in denen Eis und flüssiges Wasser die stabilen Formen des einen Stoffes „Wasser" sind. Oberhalb wandelt sich Eis in Wasser um, unterhalb Wasser in Eis, und nur bei ihr sind beide im Gleichgewicht und können in beliebiger Masse nebeneinander bestehen. Was hier am Beispiel des Wassers erläutert wurde, gilt allgemein und findet seinen Ausdruck in einer Schreibweise, die für das Beispiel lautet: Eis $\overset{0^0}{\rightleftarrows}$ Wasser.

Unterkühlte Schmelzen. Während es nicht möglich ist, die Temperatur eines festen Körpers über seinen Schmelzpunkt zu erhöhen, ohne daß er flüssig wird, kann eine Flüssigkeit oft weit unter ihren Erstarrungspunkt abgekühlt werden und dennoch ihren Zustand beibehalten. Die „unterkühlte" Schmelze befindet sich danach in einem Zustand, der ihr nicht von Rechts wegen zukommt; sie stellt ein „instabiles" Gebilde dar, das als solches durch die Fähigkeit gekennzeichnet ist, einen stabileren Zustand aufzusuchen, ohne daß an den äußeren Bedingungen etwas geändert wird. Es ist, um im mechanischen Bilde zu bleiben, als wenn beide Schalen der Wage

gleich belastet sind, aber die wagerechte Einstellung durch Reibungen gehemmt ist; ein leiser Anstoß, eine geringe Erschütterung — und die Wage spielt ein, wie es ihrer Belastung entspricht.

So hat auch Flüssigkeit unter ihrem Erstarrungspunkt das Streben, ins Gleichgewicht zu kommen, indem sie kristallisiert, also fest wird. Die Kristallisation geht von bestimmten Zentren aus, die von selbst im Innern der Flüssigkeit entstehen oder durch Einbringung von Teilchen des festen Stoffes in ihm geschaffen werden, und solche Keime oder Kerne müssen von außen eingeführt werden, wenn es bei nur geringer Abkühlung unter den Schmelzpunkt zur Kristallisation kommen soll. Die Stoffmengen, die eine Kristallbildung hervorrufen, sind gering; sie betragen meist nicht mehr als ca. 10^{-5} mg und sind oft kaum mikroskopisch erkennbar. In stärker unterkühlten Flüssigkeiten kommt es zur freiwilligen Bildung von Kernen, und zwar um so eher, je größer die Flüssigkeitsmenge ist.

Von der Zahl der Kerne, die sich in bestimmten Zeiten bilden, und von der Geschwindigkeit, mit der sie weiter wachsen, hängt es ab, wie leicht oder schwer eine Flüssigkeit sich unterkühlen läßt, und die flüssigen Stoffe zeigen hierin je nach ihrer Natur ein unterschiedliches Verhalten, wenn auch im übrigen die gleichen Erscheinungen wiederkehren.

Je weiter die Temperatur der Flüssigkeiten von ihrem Erstarrungspunkt entfernt ist, desto größer ist die Tendenz zur Kristallbildung, solange man sich innerhalb gewisser Grade der Unterkühlung hält, denn die Zahl der in einer gegebenen Menge Flüssigkeit in bestimmter Zeit gebildeten Kerne nimmt zuerst mit der Unterkühlung zu, durchläuft ein Maximum und wird schließlich sehr gering.

Amorphe und kristalline feste Körper. Mit diesen Tatsachen hängt es zusammen, daß durch plötz-

liche starke Abkühlung geschmolzener Substanzen Körper von der allbekannten Beschaffenheit des Glases erhalten werden, die vielen physikalischen Eigenschaften nach als fest anzusehen sind, von den kristallisierten Stoffen sich aber wesentlich dadurch unterscheiden, daß sie nicht bei einer bestimmten Schmelztemperatur plötzlich flüssig werden, sondern beim Erhitzen allmählich in den flüssigen Zustand übergehen. Das aber ist das typische Kennzeichen amorph-fester Stoffe, und so kommt man dazu, die amorphen Stoffe, die zwar äußerlich Eigenheiten des festen Zustands an sich tragen, aber keinen bestimmten Schmelzpunkt haben, als unterkühlte Schmelzen aufzufassen. Es sind Flüssigkeiten von großer innerer Reibung und geringem Kristallisationsvermögen. Als unterkühlte Flüssigkeiten befinden sie sich jedoch in einem instabilen Zustand, und das hat zur Folge, daß auch die amorphen Substanzen zur Kristallisation kommen, sobald sie mit dem kristallisierten festen Stoff in Berührung sind und die von der Temperatur abhängige Kristallisationsgeschwindigkeit hinreichend groß wird.

Oft freilich ist von einer Kristallisation amorpher Stoffe in übersehbaren Zeiträumen nichts zu bemerken; bisweilen vollzieht sie sich langsam wie beim Glas, das allmählich, zumal beim Anwärmen, seine glasigen Eigenschaften durch freiwillige Kristallbildung verlieren und in eine porzellanartige Masse übergehen kann; gelegentlich aber wird die Kristallisation durch geringe Temperaturerhöhung bis zu einem stürmischen Verlauf gesteigert. Dann treten, da auch der amorphe Körper einen Überschuß von Energie gegenüber dem Kristall besitzt, gelegentlich explosionsartige Erscheinungen auf, wie bei dem amorphen Antimon, das auf elektrolytischem Wege als ein knolliger, metallglänzender Körper entsteht und unter erheblicher Temperatursteigerung kristallisiert, wenn es durch einen Schlag an einer Stelle dazu veranlaßt wird.

3. Verdampfung und Verdichtung.

Dampfdruck fester und flüssiger Stoffe. Feste und flüssige Stoffe können vergast und aus ihren Dämpfen wieder verdichtet werden. Da die Verdampfung ebenso wie die Verflüssigung durch Zufuhr von Wärme erfolgt, enthält derselbe Stoff als Gas mehr Energie als im festen oder flüssigen Zustand und dieses Plus muß als Wärme bei der Verdichtung wieder zum Vorschein kommen.

Wird ein fester oder flüssiger Körper in einen leeren Raum gebracht, so verdampft von ihm eine gewisse Menge, die, außer von seiner stofflichen Natur und der Größe des dargebotenen Raumes, von der Temperatur abhängt.

Einer bestimmten Stoffmenge in gegebenem Raum entspricht aber ein bestimmter Gasdruck; dieser gibt das Maß für das Dampfbildungsbestreben des vergasbaren Stoffes, denn durch Druck im Gasraum wird seiner Dampftension das Gegengewicht gehalten und beide stehen im Gleichgewicht miteinander, wenn keine weitere Verdampfung mehr stattfindet. Mit steigender Temperatur vergrößert sich der Grenzdruck, bis zu dem Verdampfung erfolgen kann, schneller als die Temperatur steigt. Trägt man auf der horizontalen Achse zweier zueinander senkrechter Koordinaten vom Schnittpunkt aus den Temperaturen proportionale Strecken ab und verfährt ebenso für die Dampfdrucke auf der Vertikalen, so liefert die Verbindung aller zusammengehörigen Werte von Dampfdruck und Temperatur im Felde zwischen den Koordinaten eine Kurve, die mehr oder minder stark nach oben gebogen ist (Fig. 1).

Wie die eine bestimmte Umwandlungstemperatur die Gebiete voneinander trennt, in denen einzig Festes oder Flüssiges auf die Dauer existieren kann, so trennt jene Linie die Felder, welche sämtliche Werte von Druck und

Temperatur umschließen, bei denen der betrachtete Stoff entweder als Gas oder als Flüssigkeit bzw. fester Körper beständig ist. Ist bei bestimmter Temperatur der Gasdruck geringer als dem Werte auf der Kurve entspricht, so verdampft etwas von dem festen oder flüssigen Körper, bis dieser Wert erreicht ist; ist er größer, so verdichtet sich Gas, bis die Konzentration und damit der Druck im Gasraum sich soweit erniedrigt hat. Nur bei Temperaturen und Drucken, die durch diese Kurve zusammengefaßt werden, kann der Dampf einerseits, der feste oder flüssige Stoff anderseits in beliebiger Menge nebeneinander bestehen, ohne daß eine Zustandsänderung für den einen oder den andern Teil stattfindet.

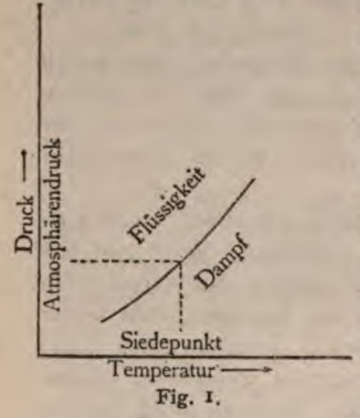


Fig. 1.

Kritische Größen. Man kann, wie man sieht, durch Erhöhung des Druckes das durch Temperatursteigerung vermehrte Dampfbildungsbestreben ausgleichen, aber die Erfahrung lehrt, daß das nicht unbegrenzt der Fall ist. Die Dampfdruckkurve setzt mit steigender Temperatur ihren Weg nicht ins Unendliche fort, sondern nimmt an einem bestimmten Punkte plötzlich ein Ende. Das ist der „kritische Punkt“, der die Temperatur bezeichnet, oberhalb deren die Flüssigkeit durch keinen noch so großen Druck mehr als solche erhalten werden kann, sondern sich unfehlbar in das Gas verwandelt. Nur unterhalb ist eine Verflüssigung des Gases erzielbar; beim kritischen Punkt selbst aber gehen Gas und Flüssigkeit stetig ineinander über und die Trennungsfläche zwischen beiden Phasen verschwindet, weil die Phasen selbst identisch werden. Flüssig-

keit und Gas erscheinen daher allgemein betrachtet nur als weit voneinander entfernte Formen des gleichen Zustandes.

Siedepunkt. Die Kurve, die die Gleichgewichtsbedingungen für einen festen Stoff oder eine Flüssigkeit und ihre Dämpfe wiedergibt, bildet ein wichtiges Charakterisierungsmittel seiner Natur. Denn wenn auch die Dampfdruck-Temperaturkurven im allgemeinen den gleichen Verlauf nehmen, so sind doch die Zahlenwerte der Drucke, die zu bestimmten Temperaturen gehören, ist doch die Lage der Kurve im Druck-Temperaturdiagramm, individuell verschieden von Stoff zu Stoff.

Nicht immer aber ist es zur Kennzeichnung eines flüssigen Stoffes nötig, die ganze Dampfdruckkurve aufzunehmen. Wird die Temperatur der Flüssigkeit so weit gesteigert, daß ihr Dampfdruck den Wert des auf ihr lastenden äußeren Druckes erreicht, der sich seinerseits aus der maximalen Dampfspannung und dem Druck der sonst noch anwesenden Gase zusammensetzt, so beginnen die Erscheinungen des Siedens: Dampfblasen steigen im Innern auf und die ganze Flüssigkeit kommt in eine wallende Bewegung, während vorher nur von der Oberfläche aus der Übergang in den Dampf erfolgte. Die Siedetemperatur wechselt also mit dem äußeren Druck; diejenige, die zum normalen Atmosphärendruck von 760 mm gehört, ist der Siedepunkt schlechthin, der häufig als ausreichendes Charakteristikum einer Flüssigkeit dienen kann und gern als solches benutzt wird, weil er leicht zu bestimmen ist.

Schmelzpunkt. Während der Dampfdruck mancher Stoffe, z. B. der meisten Metalle, selbst bei hohen Temperaturen noch unmeßbar klein bleibt, steigt er bei anderen durch geringe Erwärmung von sehr kleinen Werten stark an, und wieder andere besitzen schon bei tiefen Temperaturen eine außerordentliche Tendenz, in den Gaszustand überzugehen.

Da sowohl feste wie flüssige Körper die Fähigkeit und das Bestreben zu verdampfen haben, kommt dem gleichen Stoff in beiden Formen eine Dampfdruckkurve zu. Aber die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit setzt sich nicht stetig in der des Kristalls fort. Zeichnet man die Kurve des Eises einerseits, die des flüssigen Wassers anderseits im Druck-Temperaturdiagramm ein, so erhält man zwei Kurven, die keine gegenseitige Verlängerung sind, sondern sich dadurch schneiden, daß die Kurve des Eises tiefer ansetzt und schneller ansteigt als der nach rückwärts verlängerten Kurve des Wassers entspricht.

Dieser Schnittpunkt zweier Kurven bedeutet, daß bei einer Temperatur Eis und Wasser den gleichen Dampfdruck haben. Bei ihr kann also Wasserdampf sich ebensogut zu Eis wie zu Wasser verdichten, beide sind mit dem Dampf im Gleichgewicht und dadurch auch miteinander. Als einzigen Punkt aber, bei dem Wasser und Eis nebeneinander bestehen können, haben wir schon den Schmelzpunkt des Eises kennen gelernt, und so sehen wir, daß der Umwandlungspunkt zwischen Eis und Wasser nichts anderes als der Schnittpunkt der beiden Dampfdruckkurven ist. (Fig. 2.)

Dampfdruck unterkühlter Flüssigkeiten. Auch die „unterkühlte" Flüssigkeit hat natürlich ihren Dampfdruck, der mit der Temperatur abnimmt; seine Kurve aber schließt sich stetig der der Flüssigkeit an und kommt daher über die des festen Körpers zu liegen, d. h. der Dampfdruck der unterkühlten Schmelze ist höher als der des Kristalls bei gleicher Temperatur, und der höhere Druck ist ein Kennzeichen für ihr Bestreben, den stabileren Zustand aufzusuchen, weil der Dampfdruck ganz allgemein eine Äußerung des Energieinhalts der Stoffe ist.

Dieselbe Überschreitung der Gleichgewichtslage, die wir in der unterkühlten Schmelze vor uns haben, finden

wir auch beim Übergang vom Dampf zum festen oder flüssigen Zustand wieder.

Wird ein Dampf plötzlich abgekühlt, so bleibt er als solcher auch dann bestehen, wenn die äußeren Bedingungen längst die Verdichtung verlangen würden. Der unterkühlte Dampf ist ein instabiles Gebilde wie die unterkühlte Schmelze. Wie bei dieser kommt es bei ihm durch scheinbar geringfügige Anlässe zur Ausscheidung fester oder flüssiger Materie, und die Erscheinungen weisen mancherlei Analogie zu der plötzlichen Kristallisation auf. Diese eigenartigen Verhältnisse werden uns später noch ausführlicher zu beschäftigen haben.

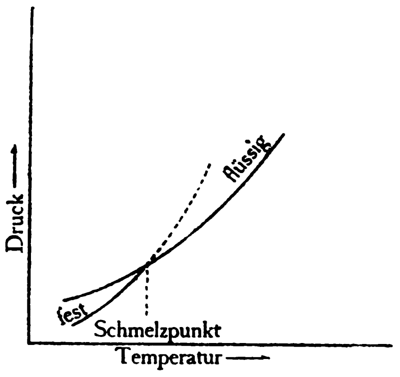


Fig. 2.

4. Polymorphie.

Wie man sieht, lassen sich die Beziehungen zwischen den Aggregatzuständen ziemlich übersichtlich erfassen, und es ist durch Druck und Temperatur genau vorgeschrieben, ob ein bestimmter Stoff uns fest, flüssig oder gasförmig als stabiles Gebilde entgegentritt; die äußeren Bedingungen sind also grundlegende Faktoren für die Erscheinungsform der Materie.

Derselbe Stoff kann aber auch, selbst wenn man den amorphen Zustand nicht als fest gelten lassen will, mehrere feste Zustände annehmen, indem er Formen, die verschiedenen Kristallsystemen angehören, bildet. So wandeln sich die schön ausgebildeten rhombischen Kristalle des Schwefels, die man in der Natur mit der be-

kannten „schwefel"gelben Farbe findet, beim vorsichtigen Erhitzen in ein Haufwerk braungelber Kristalle des monoklinen Systems um, und wie der Schwefel verhalten sich viele andere Stoffe.

Diese Mehrgestaltigkeit oder Polymorphie ist ähnlich zu betrachten wie das Verhältnis zwischen zwei Aggregatzuständen. Jede der kristallisierten Formen hat ihre besondere Dampfdruckkurve, und die beiden Kurven liegen zueinander geradeso wie die des Wassers zu der des Eises. Sie haben also einen Punkt gemeinsam, der, wie dort, die Bedeutung hat, daß bei der durch ihn bezeichneten Temperatur beide Formen nebeneinander existieren können, während sie bei Temperaturen oberhalb und unterhalb sich mit der Zeit ineinander umwandeln müssen. Der Schnittpunkt ist hier die Umwandlungstemperatur zwischen zwei festen Formen, wie er es zwischen der festen und flüssigen Form war. Beide Kurven aber schneiden die Dampfdruckkurven des Schmelzflusses, und der Schmelzpunkt jeder Form liegt im Schnittpunkt mit dieser.

Hierbei zeigen nun die Stoffe, die in mehreren festen Formen auftreten können, eine charakteristische Verschiedenheit. Es ist offenbar ein gewisser Zufall, ob der Punkt, bei dem sich die Dampfdruckkurven zweier fester Formen schneiden, höher oder tiefer als die Kurve des Schmelzflusses liegt. Trifft letzteres zu, so fällt der Umwandlungspunkt in das Existenzgebiet des Festen, und wir haben Verhältnisse wie beim Schwefel; man beobachtet gegenseitige Umwandelbarkeit und spricht von „Enantiotropie". Im ersteren Fall dagegen ist es natürlich nicht möglich, die Umwandlungstemperatur zu erreichen, da sich ja ein fester Stoff nicht über seinen Schmelzpunkt erhitzen läßt, ohne daß er flüssig wird. Der betreffende Stoff wandelt sich daher nur in einer Richtung um; er zeigt „Monotropie", und nur indem

man die Schmelze oder den Dampf vorsichtig unterkühlt, gelingt es, zunächst die feste Form von höherem Dampfdruck zu erhalten, die dann freiwillig in die beständigere übergeht, geradeso wie die unterkühlte Schmelze freiwillig kristallisiert.

Wie der Schmelzfluß und auch die unterkühlte Schmelze dem Kristall gegenüber den größeren Energieinhalt hat, so ist von den festen Formen eine energiereicher als die andere, und die Verschiedenheit des Dampfdrucks bei gleicher Temperatur ist ja schon eine Äußerung dieser Energiedifferenz. Der Unterschied zwischen monotropen und enantiotropen festen Stoffen besteht aber dann darin, daß bei ersteren die eine unter allen Umständen mehr Energie enthält als die andere und daher die unbeständigere ist, während bei letzteren das Verhältnis oberhalb des Umwandlungspunktes sich umkehrt und bei diesem selbst beide gleich beständig sind.

Die Erscheinung der Polymorphie, die Allotropie genannt wird, wenn es sich um elementare Stoffe handelt, kann außer in der äußeren Form und dem Dampfdruck auch in anderen Eigenschaften, die Äußerungen des Energieinhalts sind, wie Löslichkeit, Dichte usw., hervortreten. Sie ist jedoch verhältnismäßig beschränkt, und die Fähigkeit eines Stoffes, verschiedene kristallinisch-feste Zustände anzunehmen, nicht so allgemein wie die zum Auftreten in den anderen Zuständen. Ihre Bedingungen und Eigenart müssen aber gerade bei der Beurteilung vieler Erscheinungen, die im folgenden zu behandeln sind, im Auge behalten werden.

5. Auflösung und Ausscheidung.

Was bisher über Beziehungen zwischen den Zuständen gesagt wurde, bezog sich auf verschiedene Formarten des einheitlichen Stoffs. Von den Verhältnissen bei einem Körperpaar verlangen vor allem die Erscheinungen,

die sich um die Lösung gruppieren, eine kurze Erörterung, und dabei wieder sind hauptsächlich die Lösungen von Gasen, Flüssigkeiten, festen Körpern in flüssigen Lösungsmitteln und der Fall, daß ein Stoff zwei Lösungsmittel zur Verfügung hat, in Betracht zu ziehen.

Löslichkeit. Wenn ein beliebiger Stoff mit einer Flüssigkeit in Berührung gebracht wird, so geht etwas von ihm in sie über. Die Menge, die sich löst, ist von Stoff zu Stoff und von Flüssigkeit zu Flüssigkeit sehr verschieden und kann alle Stufen von der nicht nachweisbaren Löslichkeit der meisten Metalle bis zur vollständigen Mischbarkeit mancher Flüssigkeiten durchlaufen. Prinzipiell aber sind alle Stoffe in allen Flüssigkeiten löslich, und hieran ist festzuhalten, auch wenn von „unlöslichen" Stoffen gesprochen wird. Die Löslichkeit ist also eine allgemeine Eigenschaft der Stoffe, genau so wie die Verdampfbarkeit eine solche ist, obwohl man oft den Dampfdruck nicht nachweisen kann, und man unterstreicht den Parallelismus zwischen beiden Eigenschaften noch besonders, indem man dem Dampfdruck entsprechend einen „Lösungsdruck" annimmt, unter dessen Wirkung lösliche Stoffe in die Flüssigkeit übertreten.

In dieser treibt die Diffusion den gelösten Stoff von Stellen höherer zu solchen niederer Konzentration, geradeso wie sie es im Gasraum tut, und wenn die Wanderung sich auch wesentlich langsamer als in Gasen vollzieht, so ist doch auch hier der Vorgang nicht eher beendet, als bis sich eine gleichartige Verteilung über alle Teile der Flüssigkeit vollzogen hat.

Das Volumen der Flüssigkeit spielt also für den gelösten Stoff dieselbe Rolle wie der Raum, in dem sich ein Gas ausbreitet. Und die Analogie geht noch weiter: Wie sich beim abgeschlossenen Gas die Fähigkeit, auch einen größeren Raum zu erfüllen, durch den Druck gegen die Gefäßwände offenbart, so geht von dem gelösten Stoff

der „osmotische" Druck aus, der sichtbar wird, sobald die Lösung von einer Wand umschlossen ist, die wohl für das Gelöste, nicht aber für das Lösungsmittel eine Grenzwand darstellt und mit ihrer anderen Seite an reines Lösungsmittel grenzt. Das Streben des gelösten Stoffes, sich in einer möglichst großen Menge Flüssigkeit zu verbreiten, hat einen Druck gegen die Grenzfläche, die ihm ein Ziel setzt, zur Folge; das aber bedeutet zugleich — nach dem Prinzip von Wirkung und Gegenwirkung — einen Zug auf die jenseits befindliche reine Flüssigkeit, die ungehindert die Trennungsfläche passieren und zu der Lösung gelangen kann. Der osmotische Druck bewirkt, daß das Lösungsmittel durch die auswählend durchlässige Wand tritt, da das Gelöste nicht hinaus zu ihm gelangen kann, und Druck und Zug nehmen in demselben Maße zu, in dem die Konzentration der Lösung steigt. Die Beziehung zwischen Konzentration und Druck ist also für den gelösten Stoff die gleiche wie für den gasförmigen, und der osmotische Druck steigt auch in demselben Betrage wie der Gasdruck mit der Temperatur, d. h. um $^1/_{273}$ für jeden Grad.

Wird eine beliebige Menge löslicher Materie in eine Flüssigkeit gebracht, so sind zwei Fälle möglich. Der eine ist: Es entsteht eine Lösung, die ohne daß an den äußeren Bedingungen, namentlich der Temperatur, etwas geändert wird, noch weitere Mengen aufnehmen kann. Das Lösungsmittel ist also im Überschuß vorhanden und wir haben eine ungesättigte Lösung vor uns. Der zweite Fall liegt vor, wenn der lösliche Stoff im Überschuß gegenüber dem Lösungsmittel ist. Dann nimmt die Flüssigkeit so viel auf, als sie vermag; es entsteht eine gesättigte Lösung und ein stabiler Zustand bildet sich aus, bei dem beide Teile unbegrenzte Zeit ohne Änderung nebeneinander bestehen können, solange die Temperatur gleich bleibt und eine Verflüchtigung des Lösungsmittels vermieden wird. Die Lösung aber, die mit Lösbarem in

Berührung ist, repräsentiert wieder ein Gleichgewichtssystem, das durch den Ausgleich zweier einander entgegenwirkender Kräfte zustande kommt: der osmotische Druck des Gelösten begrenzt die weitere Auflösung, auf die der Lösungsdruck hinwirkt.

Der Verteilungssatz. Die Bedingungen für das Lösungsgleichgewicht sind aus einem einheitlichen Gesichtspunkt erfaßbar, der durch Betrachtung einer Gaslösung gewonnen werden kann.

Über die Auflösung eines nicht allzu löslichen Gases in einer beliebigen Flüssigkeit sagt das Gesetz von Henri aus, daß das von einer gegebenen Flüssigkeitsmenge aufgenommene Gasvolumen proportional dem Druck ist, unter dem das Gas steht. Bezeichnet c die Konzentration des Gases in der Lösung, p den Druck des Gases, das mit ihr in Berührung ist, so wird das Verhalten für eine bestimmte Temperatur durch die einfache Gleichung

$$c = k \cdot p$$

wiedergegeben, worin k ein Proportionalitätsfaktor ist, der von der Natur des Gases abhängt.

Nun ist der Gasdruck nichts anderes als das Maß der Konzentration der Materie im Gasraum, und wenn man daher statt p die Konzentration des Gases $= c_1$ setzt, erhält Henris Gesetz die Form:

$$\frac{c}{c_1} = k,$$

d. h. bei gegebener Temperatur steht die Konzentration der Materie im Gasraum zu der in der Lösung in einem konstanten Verhältnis.

In dieser Fassung erscheint die Beziehung, die das Gleichgewicht zwischen einem Gase und seiner Lösung regelt, nur als spezieller Fall einer sehr viel umfassenderen Gesetzmäßigkeit, die von Nernst in ihrer Allgemeinheit formuliert, zuerst aber von Berthelot an der folgenden besonderen Art von Systemen gültig befunden wurde.

Zwei miteinander nicht, oder besser gesagt, nicht vollkommen mischbare Flüssigkeiten ordnen sich ihren spezifischen Gewichten entsprechend in zwei Schichten übereinander an und können leicht getrennt werden. Wirken beide als Lösungsmittel für einen dritten Stoff, so verteilt sich dieser auf beide, und es zeigt sich dann, daß bei gegebener Temperatur die gelöste Menge in der Raumeinheit des einen zu der in der anderen Flüssigkeit stets im gleichen Verhältnis steht ohne Rücksicht auf die absolute Menge des zwischen beiden verteilten Stoffes. Bezeichnen c_1 und c_2 die betreffenden Konzentrationen, so ist

$$\frac{c_1}{c_2} = k,$$

worin k wieder eine von der Natur des gelösten und der lösenden Stoffe abhängiger Faktor ist.

Das Gesetz von Henri ist also nichts als die Spezialform eines allgemeinen „Verteilungsgesetzes", das auch noch in anderen Formen die Verteilung von Materie zwischen zwei Phasen beherrscht. Es gilt zunächst für die Auflösung fester Stoffe; denn diese erfolgt, sobald ein Überschuß des Lösbaren vorhanden ist, bis zu einem von dessen Natur und sonst nur von der Temperatur abhängigen Betrage; die Konzentration in der Lösung steht im festen Verhältnis zum Bodenkörper, dessen Konzentration als konstant betrachtet werden kann, da in dem Maße, als es erforderlich ist, Materie aus ihm in die Lösung übertritt, solange überhaupt noch etwas vorhanden ist. Es gilt natürlich nicht weniger für die Löslichkeit flüssiger Stoffe und bestimmt damit das Mischungsverhältnis zweier begrenzt mischbarer Flüssigkeiten, da ja jeder Stoff in jeder Flüssigkeit löslich ist. Wir werden später von dem Verteilungssatz in einer weiteren bestimmten Modifikation Gebrauch zu machen haben; hier sei schließlich nur noch auf eine Folgerung aufmerksam gemacht, die nämlich, daß auch jeder feste, namentlich

jeder amorph-feste Stoff umgekehrt etwas von der mit ihm in Berührung kommenden Flüssigkeit nach bestimmtem Verhältnis aufnehmen muß. Die gegenseitige Löslichkeit aller Stoffe ist der Grund, daß es prinzipiell keine „reinen“ Stoffe geben kann und namentlich unter den natürlichen Bildungen nicht gibt. Da, wie sich weiter ergeben wird, fremde Stoffe, selbst wenn sie als geringfügige Beimengungen auftreten, oft von beträchtlichem Einfluß auf die Erscheinungsform eines bestimmten Produktes sind, ist diese Tatsache von besonderer Bedeutung.

Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit. Bei der ausgesprochenen Ähnlichkeit zwischen den Vorgängen der Verdampfung und Auflösung ist zu erwarten, daß auch die Temperatur von wesentlichem Einfluß auf die Erscheinungen an Lösungen ist.

Zunächst erfährt die Schnelligkeit, mit der der lösliche Stoff in die Flüssigkeit übertritt und sich darin verbreitet, mit der Erhöhung der Temperatur eine merkliche Steigerung, äußerlich in ähnlicher Weise wie die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen mit der Temperatur zunimmt, doch ist diese eine Wirkung der Wärmezufuhr anderen an Wichtigkeit untergeordnet.

Die Menge, die in einem abgeschlossenen Raum verdampfen kann, wächst mit der Temperatur. Das hängt mit der Tatsache zusammen, daß die Materie als Gas den höheren Energiegehalt besitzt und entspricht einem Prinzip, dessen Gültigkeitsbereich weit hinausgreift über das Gebiet der hier behandelten Erscheinungen, ja des eigentlich physikalischen und chemischen Geschehens, einem Prinzip, das schon den Enzyklopädisten bekannt war und namentlich von Maupertuis deutlich ausgesprochen, aber erst von Le Chatelier und van t'Hoff in exakter Formulierung auf Vorgänge der hier behandelten Art anwendbar gemacht wurde.

Die Geschichte der Philosophie kennt es unter dem

Namen des Satzes „vom kleinsten Zwang". In einer für die Anwendung auf unserem Gebiet handlichen Form kann es folgendermaßen ausgesprochen werden: Ändert man einen für das Gleichgewicht eines Systems bestimmenden äußeren Umstand, so erfolgt ein Vorgang, der der Störung des Gleichgewichts entgegenwirkt. Ein im Gleichgewicht befindliches System steht — man braucht nur an die Anordnung, der das Bild entnommen, zu denken — unter keinerlei Zwang und hat daher auch keine Veranlassung, seinen Zustand zu ändern. Dagegen wird ein Zwang durch die Änderung einer seiner Bedingungen geschaffen, und diesem sucht das System auszuweichen, indem es einer neuen Gleichgewichtslage zustrebt, in der der Zwang am kleinsten, nämlich Null wird.

Bei gegebener Temperatur ist der Dampf im abgeschlossenen Raum im Gleichgewicht mit der verdampfbaren Substanz. Erhöhung der Temperatur bedeutet eine zwangsweise Änderung des Zustandes und die vermehrte Wärmezufuhr löst daher den Vorgang aus, der mit Wärmeverbrauch verbunden ist; das aber ist gesteigerte Verdampfung, die erst aufhört, wenn das der Temperatur entsprechende neue Gleichgewicht sich eingestellt hat.

Auch die gesättigte Lösung, die mit dem Lösbaren im Gleichgewicht ist, unterliegt natürlich dem Gesetz vom kleinsten Zwang, doch ist der Sinn der Temperaturabhängigkeit nicht so eindeutig, wie bei der Verdampfung. Bringt man den Zusammenhang zwischen Temperatur und Löslichkeit in derselben Weise graphisch zur Darstellung, wie den zwischen Dampfspannung und Temperatur, so sind die Löslichkeitskurven, welche die Konzentrationen der gesättigten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen verbinden, Charakterisierungsmittel, in denen sich das individuell verschiedene Verhalten der Stoffe ausprägt.

Wärmezufuhr kann eine vermehrte oder verminderte Auflösung herbeiführen, und Abkühlung kann in beiderseits entgegengesetzter Richtung wirken. Während Erwärmen die Löslichkeit wohl der Mehrzahl fester und flüssiger Stoffe erhöht, läßt es die anderer ziemlich unbeeinflußt und vermindert sogar die dritter, wie es bei Gasen immer geschieht.

Aus dieser verschiedenartigen Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit aber folgt, daß auch die Auflösung teils mit Wärmeverbrauch, teils mit Wärmeentwicklung verbunden ist, und in der Tat erwärmt sich die fast gesättigte Lösung derjenigen Stoffe, deren Löslichkeit mit der Temperatur abnimmt bei weiterer Aufnahme der Substanz, während Abkühlung eintritt, wenn die Auflösung, wie es meist der Fall ist, beim Erwärmen fortschreitet. Die Ausscheidung gelösten Stoffes ist daher je nachdem ein Wärme liefernder oder verbrauchender Vorgang, und die ein- oder austretende Wärme heißt Kristallisationswärme.

Änderung der Temperatur ist also eine der Ursachen, durch die ein gelöster Stoff zur Ausscheidung aus der gesättigten Lösung kommen kann, und man macht hiervon nicht nur bei der chemischen Arbeit in vielerlei Form Gebrauch, sondern hat hierin auch einen wichtigen Umstand natürlicher Bildungsvorgänge vor sich. Flüssigkeiten werden durch Erhitzen von Gasen befreit, da die Löslichkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Anderseits werden feste Stoffe „umkristallisiert", indem aus einer bei höherer Temperatur gesättigten Lösung durch Abkühlen der Überschuß des Gelösten zur Abscheidung gebracht wird.

Kristallisationsgeschwindigkeit übersättigter Lösungen. Läßt man die bei höherer Temperatur gesättigte Lösung einer bei tieferer Temperatur weniger löslichen Substanz, abgetrennt vom Überschuß des Lösbaren, vorsichtig erkalten, so tritt nicht notwendig die Ausscheidung ein. Es entsteht vielmehr eine „übersättigte"

Lösung, die eine höhere Konzentration aufweist, als sie nach der Temperatur haben sollte, und daher kein im Gleichgewicht befindliches Gebilde ist; sie ist instabil, wie die übersättigte Schmelze und strebt, wie diese, ihrem Gleichgewichtszustande zu, den sie nur durch Ausscheidung dessen, was zuviel gelöst ist, erreichen kann.

Dieser Vorgang tritt denn auch bei starker Übersättigung unter allen Umständen mit der Zeit ein, indem wiederum geradeso wie in der überkalteten Schmelze, von einzelnen Zentren aus die Kristallisation beginnt. Ist dagegen die Konzentration nur wenig höher, als dem Sättigungszustand entspricht, so wird die Übersättigung oft erst durch das Einbringen kleiner Mengen der Substanz, die sich ausscheiden soll, mit Sicherheit aufgehoben. Die festen Partikelchen wirken als Keime der Kristallisation, die von ihnen aus mit einer von Substanz zu Substanz wechselnden Geschwindigkeit die ganze Lösung erfaßt und nicht eher zu Ende kommt, als bis die Konzentration der gesättigten Lösung sich eingestellt hat und damit das Gleichgewicht hergestellt ist.

Die Keimwirkung ist eine spezifische, d. h. die Kristallisation der übersättigten Lösung wird nur durch ganz bestimmte Stoffteilchen, meist sogar nur durch Kriställchen und Kristallflitter der auszuscheidenden Substanz bewirkt, und es ist sogar möglich, auf dieser Grundlage das Vorhandensein bestimmter Arten von Materie zu erkennen, die sich infolge ihrer geringfügigen Menge sonstigen Methoden des Nachweises entziehen. Die Anwesenheit einer Substanz im Staub der Luft kann als erwiesen gelten, wenn ihre übersättigte Lösung nach kurzem Stehen an freier Luft zur Kristallisation kommt, während sie, vor dem Einfallen von Staub geschützt, sich hält.

Der Eintritt einer Übersättigung ist unter allen Umständen die Vorstufe und Voraussetzung der Ausscheidung von Gelöstem. Über-

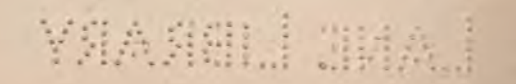
sättigte Lösungen entstehen daher auch, wenn in gesättigten und ungesättigten Lösungen durch vorsichtiges Verdampfen oder Ausfrieren oder irgendeine andere zur Trennung geeignete Maßregel Lösungsmittel vom Gelösten entfernt wird oder chemische Reaktionen irgendwelcher Art in der Lösung einen Stoff erzeugen, der unter den gerade herrschenden Bedingungen sich ausscheiden müßte.

Die Geschwindigkeit, mit der die Ausscheidung erfolgt, hängt von mancherlei Umständen ab, von denen mehrere später erörtert werden müssen. Eine Rolle spielt dabei einmal die Geschwindigkeit, mit der sich in der kristallisationsfähigen Lösung die ersten Keime bilden, und dann die Geschwindigkeit, mit der sich die Keime zu Kristallen auswachsen.

Beides wird außer von stofflichen Eigenheiten vom Übersättigungsgrad, d. h. dem Abstand der Konzentration der gesättigten Lösung von der der übersättigten, mitbestimmt; denn wie eine gespannte Feder um so kräftiger wirkt, je weiter sie aus ihrer Gleichgewichtslage gebracht wurde, strebt eine Lösung um so energischer dem Sättigungszustande zu, je weiter sie von ihm entfernt ist.

Diese Verhältnisse verdienen im Zusammenhang mit den Erscheinungen, die den Hauptgegenstand dieser Vorlesungen bilden, besondere Beachtung, denn es wird hier einer der Wege berührt, auf dem die Natur die Materie aus dem Zustand gestaltloser Zerteilung zur Form des festen Stoffes führt.

In allem Chaos brauchen die ordnenden Kräfte Zeit, um die Erscheinungswelt zu formen. So nehmen auch die festen Stoffe ihre natürliche Gestalt in ausgeprägten Kristallformen nur an, wenn der sich verdichtenden Materie die Zeit hierzu bleibt, und weder infolge allzu schneller Bildung einer großen Zahl von Kernen die verdichtbare Masse auf zu viele Kristallisationszentren verteilt, noch



durch rasche Weiterentwicklung der einzelnen Keime der Zusammenschluß zu großen Individuen erschwert wird.

Wie das Getriebe einer Maschine durch Regelung der Umlaufszeit der einzelnen Räder auf die Hervorbringung einer bestimmten Wirkung eingestellt wird, so stimmt die Natur die Wirksamkeit der einzelnen Faktoren im Bildungsvorgang unter anderem dadurch ab, daß sie der Keimbildung und dem Keimwachstum verschiedene Geschwindigkeiten zuerteilt.

6. Disperse Systeme.

Im Vorausgehenden wurden die wichtigsten Eigenschaften und Umwandlungsmöglichkeiten betrachtet, die ein Stoff allein durch seine Formart besitzt, einfach dadurch also, daß er fest, flüssig oder gelöst auftritt.

Bereits in der ersten Vorlesung aber ließen wir uns durch bekannte Erfahrungen die Tatsache in Erinnerung rufen, daß die Stoffe oft genug Erscheinungsformen annehmen, deren Eigentümlichkeiten und Veränderungsfähigkeit nicht mit denen der Aggregatzustände oder Lösungen und ihren gegenseitigen Überführungen beschrieben sind, und es wurde vorläufig festgestellt, daß in allen den Formen, die da in Betracht kommen, in Nebel und Rauch, kolloiden Aufschlämmungen, Lösungen und Gallerten, feinpulverigen Substanzen usw., die Materie in einer besonderen Art zerteilt ist. Worin das Besondere der Zerteilungsart liegt und welche Folgen sich daraus für das Verhalten der Gebilde ergeben, wird erst im folgenden genauer zum Vorschein kommen. An dieser Stelle kann nur der offensichtliche Unterschied hervorgehoben werden, der zwischen der Beschaffenheit jener Objekte und den Zuständen größter Zerteilung einerseits, größter Dichte anderseits besteht. Es tritt dann nämlich als charakteristisch hervor, daß die Materie in ihnen gegenüber der vollständigen Zerteilung, die sie

als Gas oder in der Lösung auszeichnet, eine Verdichtung erfahren hat, daß sie jedoch fähig ist, in Zustände noch größerer Verdichtung überzugehen. Man kann sie in dieser Form als „dispers“ bezeichnen und kann von dispersen Gebilden, Zuständen, Systemen sprechen, wie man es von festen, flüssigen usw. tut.

Mit dieser ganz glücklich gewählten Bezeichnungsweise soll zum Ausdruck gebracht werden, daß ein Stoff einen großen Raum gleichmäßig, aber nicht in homogener Zerteilung erfüllt. Der disperse Zustand schließt den Kolloidzustand als einen Spezialfall ein. In dem Maße als man den Sinn des Wortes „kolloid“ erweitert und ausdehnt, gehen beide Begriffe ineinander über, doch empfiehlt es sich, als den umfassenderen Begriff den der Dispersität einzuführen.

Die Art der Raumerfüllung ist jedoch nicht das einzige, wodurch sich disperse und homogene Stoffe voneinander unterscheiden.

Bei letzteren ist die Zerteilung und Verdichtung durch Änderung der äußeren Bedingungen umkehrbar. Unter bestimmten Bedingungen stellt sich infolgedessen zwischen zwei Zuständen eines Stoffes ein Gleichgewicht ein, und es ist gleichgültig, von welcher Seite man ausgeht, um zu einem von ihnen zu kommen, denn man erhält Wasser ebensogut durch Erhöhung der Temperatur des Eises wie durch Verminderung der des Dampfes, wenn der Druck gleich bleibt.

Disperse Formen der beschriebenen Art dagegen sind meist nicht dadurch erhältlich, daß Bedingungen hergestellt werden, unter denen sie an sich beobachtbar sind. Neben manchen „reversiblen“ Zustandsänderungen gibt es sehr viel mehr „irreversible“, und selbst bei den als reversibel betrachteten Gebilden vollzieht sich, wie wir sehen werden, ohne daß in den äußeren Bedingungen eine

Verschiebung eintritt, mit der Zeit eine nicht mehr rückgängig zu machende Verdichtung.

Sie erinnern in dieser Hinsicht an das Verhalten übersättigter Systeme, sind aber durch die fehlende Homogenität von ihnen wesentlich verschieden. *Disperse Systeme sind immer heterogene Systeme*, wenn auch von anderer Art wie die früher behandelten aus Festem und Flüssigem, Flüssigem und Gasförmigem usw. Bisweilen sind sie als solche auf den ersten Blick kenntlich, häufiger wird ihr Aufbau aus getrennten Teilen nicht so leicht erkennbar. Es hilft mit zum Verständnis ihrer Eigenart, wenn man sie als „mikroheterogen" bezeichnet, um damit auszudrücken, daß die mechanische Abtrennbarkeit der Teile verschiedener Formart, die so charakteristisch für die gewöhnlichen „makroheterogenen" Systeme ist, an Methoden gebunden ist, die Ungleichheiten von wesentlich geringeren Dimensionen zu erfassen vermögen.

Nach allem darf man in den dispersen Systemen *Zwischen- oder Vorstufen eines Verdichtungsvorganges sehen*. Zwar würde ihr Wesen keineswegs völlig erkannt sein, wenn man sie nur als ein Mittelding zwischen einem vorausgehenden und einem nachfolgenden Zustand betrachten wollte; es wird sich vielmehr zeigen, daß an ihnen sehr viele besondere Eigentümlichkeiten auftreten. Aber man erreicht von dieser Auffassung aus einen vorteilhaften Standpunkt für ihre Betrachtung. Wir wissen, daß disperse Gebilde durch Verdichtung von Materie höchster Zerteilung entstehen, ein Nebel etwa auf dem Wege vom Dampf zur Flüssigkeit, und wissen weiter, daß die Verflüssigung eines Gases den Übergang von einem *energiereicheren* zu einem *energieärmeren* System bedeutet. In diesem Vorgang bildet das Auftreten des Nebels einen Haltepunkt oder eine Stufe, in dem ein Teil der bei der vollständigen Ver-

dichtung zur Flüssigkeit frei werdenden Energie bei seiner Bildung, der Rest bei seiner weiteren, freiwilligen Zustandsänderung verausgabt wird. Damit aber fallen diese Erscheinungen unter eine allgemeine Regel. Nämlich: Bei einem Bildungsvorgang, der mit Verringerung der Energie des Systems verläuft, pflegt von mehreren möglichen Formen eines Stoffes diejenige aufzutreten, deren Bildung mit dem geringsten Energieverlust verbunden ist.

Auf dieser Erfahrung, die man gewöhnlich kurz die „Stufenregel“ nennt, beruht das allgemeine Verfahren, Zwischenstufen dadurch festzustellen, daß man das energiereichere Gebilde sich mit geeigneter Geschwindigkeit umwandeln läßt. Halten wir uns an sie, so ist der Weg für die Erforschung der Zerteilungszustände vorgezeichnet: man wird vom Zustand größter Zerteilung ausgehen und die übrigen Zustände als Verdichtungsstadien aufsuchen, wobei auf die Zwischenstufen der entweder nicht mehr vollständigen Zerteilung oder der noch nicht vollkommenen Verdichtung das Hauptaugenmerk gerichtet werden soll.

Wir werden diesen Weg am mühelosesten an der Hand gewisser theoretischer Vorstellungen über die Struktur der Materie gehen. Uns ihrer zu bedienen wird nicht nur nahegelegt, weil sie das Verständnis der besonders zu betrachtenden Dinge, ihrer Eigentümlichkeiten und ihrer Beziehungen zu den sonstigen Erscheinungsformen der Materie, erleichtert, sondern vor allem auch, weil eines der wichtigsten Ergebnisse, das die Beschäftigung mit den hier behandelten Erscheinungen für die allgemeine Theorie der Materie gezeitigt hat, auf diesem Gebiete liegt und fundamental für die gesamte Naturauffassung ist.

In der folgenden Vorlesung sollen daher diese Vorstellungen kurz entwickelt und an die Auffassung der Materie, die in den chemischen Formeln zum Ausdruck kommt, angeschlossen werden.

Vierte Vorlesung.

Die Moleküle.

1. Die atomistische Auffassung der Materie.

Die Lehre von den Zuständen und ihren Beziehungen zueinander behandelt die Materie ohne Rücksicht auf ihre individuelle Beschaffenheit, aber die besondere Art des Stoffes geht doch vielfach in Gestalt von Koeffizienten in die allgemeinen physikalischen Gesetzmäßigkeiten ein. So haben die Kurven, die die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur wiedergeben, wohl den gleichen Habitus, aber von Stoff zu Stoff verschiedene Form; die Löslichkeit wächst oder fällt mit der Temperatur in einem von der Natur des Stoffes bestimmten Betrage; der Faktor, der die Verteilung zwischen zwei Phasen bestimmt, wechselt von Fall zu Fall u. a. m. Infolgedessen läßt auch ein Stoff die Eigentümlichkeiten eines Zustandes stärker hervortreten als der andere, und wenngleich hiervon bei der Erforschung der Zustände oft Gebrauch gemacht wird, so sind doch die stofflichen Besonderheiten Gegenstand der Chemie, deren Kenntnis hier in der Hauptsache vorausgesetzt werden muß. Immerhin empfiehlt es sich, von den chemischen Grundtatsachen auszugehen, um allgemeinere Anschauungen vom Wesen auch der Zustände zu suchen.

Für die Bildung der chemischen Verbindungen gelten bekanntlich zwei oder drei fundamentale Gesetzmäßigkeiten, die als der Satz Daltons von den einfachen und vielfachen Proportionen zusammengefaßt werden und die Tatsache festlegen, daß in einem bestimmten zusammengesetzten Stoff, gleichgültig auf welchem Wege er dargestellt sein mag, die Bestandteile immer im gleichen Verhältnis verbunden sind, und daß die Menge, mit der ein Grundstoff in Verbindungen auftritt, durch eine be-

stimmte Zahl oder ein ganzes, meist kleines Vielfache dieser Zahl ausgedrückt werden kann.

Der Inhalt des Daltonschen Gesetzes findet in der Annahme einer diskontinuierlichen Struktur der Materie seine anschauliche Deutung. Wenn angenommen wird, daß die Grundstoffe aus getrennten Atomen bestehen, die beim gleichen Element einander gleich und in ihrer Gesamtheit nach Zahl und Art unveränderlich, von Element zu Element jedoch verschieden, vor allem verschieden schwer sind, so wird verständlich, daß zwei Elemente entweder nur zu einer Verbindung von konstanter Zusammensetzung zusammentreten oder daß, wenn mehrere Verbindungen existieren, das Gesetz der multiplen Proportionen gilt.

Die atomistische Auffassung ist aber mehr als nur eine Hypothese zur Erklärung bestimmter Zahlenverhältnisse. Die chemische Formelsprache, in der sie ihren Ausdruck findet, bringt mit ihren schließenden Reaktionsgleichungen das Gesetz von der „Erhaltung der Materie", die Erfahrungssätze von der Unverwandelbarkeit und konstanten Menge der Grundstoffe zur Darstellung. Atomistische Vorstellungen bieten den Schlüssel zum Verständnis, wo wir sprunghaften Übergängen — heute schon nicht mehr bloß in materiellen Systemen! — begegnen. Versuche, sie aus der Naturbetrachtung auszuschalten, sind unfruchtbar geblieben, und für Tatsachen, die gerade bei der Erforschung der Zerteilungszustände zutage getreten sind, kann man sich kaum mehr eine Deutung auf anderem Wege als dem, daß man die materiellen Atome als eine Realität gelten läßt, vorstellen. —

Die Atome der Grundstoffe bilden durch ihre Vereinigung die kleinsten Teile der Verbindungen, die als solche den besonderen Namen Moleküle führen. Da die Atome ein Gewicht haben, kommt ein solches auch den Molekülen zu, und das Molekulargewicht einer Verbindung er-

gibt sich als Summe der Atomgewichte der Bestandteile. Im übrigen wird den Molekülen dieselbe getrennte Existenz zugeschrieben, die das Wesen der Atome ausmacht. Sobald man also durch die Begriffe Atom und Molekül zwei Arten kleinster Teilchen als Stufen im Aufbau der Materie unterscheidet, erwächst auf dem Boden chemischer Tatsachen, als Konsequenz der Annahme von Atomen, eine chemische Molekulartheorie.

Wo die Mindestzahl der im Molekül vereinigten Elementaratome nicht mit ausreichender Sicherheit aus den durch die Analyse gegebenen Verhältniszahlen folgt, liefert häufig die Verfolgung charakteristischer Reaktionen ein richtiges Bild von der wahren Größe des Moleküls einer Verbindung, indem sie zugleich das Material an die Hand gibt, um in ihrer Konstitutionsformel die Quintessenz ihrer Eigenschaften und Umwandlungsmöglichkeiten zusammenzufassen. *Aber weder in der Atomlehre, noch in der chemischen Molekulartheorie ist etwas über die Erscheinungsform der Stoffe enthalten.* Aus den chemischen Gleichungen ist nichts ablesbar über den Aggregatzustand der Reaktionsbestandteile, und es macht sich besonders dem Anfänger als empfindliche Beschränkung der chemischen Kurzschrift fühlbar, daß wohl ganz mechanisch eine Reaktionsgleichung zwischen beliebigen Stoffen aufstellbar, aus der Formulierung aber nicht ersichtlich ist, ob wirklich eine sichtbare Reaktion mit Niederschlagsbildung, Gasentwicklung oder dgl. auftritt.

Erst auf ganz anderer Grundlage hat sich auch für den *Zustand* der theoretische Anschluß an den Molekularbegriff erreichen lassen. Die Theorie geht aus von den Beobachtungen über das Verhalten der Gase und basiert auf einer anschaulichen Voraussetzung über deren Aufbau aus Molekülen. Indem auf diese kleinsten Massenteilchen die Prinzipien der Mechanik angewendet werden, gelingt

es, das Verhalten und die Eigenschaften der Gase herzuleiten. Von den Gasen schreitet die Theorie zu den Flüssigkeiten fort, und indem die Eigenschaften der Moleküle in der Vorstellung mehr und mehr den Eigenschaften der Körper angepaßt werden, wird neuerdings die Hoffnung erweckt, daß auch die festen Stoffe in sie einbezogen werden können. Und selbst dort ist sie nicht an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit angelangt. Sie hilft uns obendrein die Natur der Wärme verstehen und erklärt die Besonderheiten und Gesetze objektiv wahrnehmbarer Bewegungserscheinungen an suspendierten Teilchen, und da gerade auf dem Gebiet, mit dem wir uns im folgenden hauptsächlich beschäftigen, der Beweis für die körperliche Existenz der Moleküle gefunden wird, müssen wir uns die wichtigsten Bestandteile der Theorie gegenwärtig halten.

2. Die kinetische Theorie der Moleküle.

Der Grundgedanke, von dem aus man zu einer anschaulichen Vorstellung vom Wesen verschiedener Zustände der Materie gelangt, ist der, daß auch für den physikalischen Aufbau der Körper der letzte Baustein das chemische Molekül ist, dessen Masse die Gesamtheit der in ihm enthaltenen Elementaratome ausmacht.

Tritt man mit diesem Gedanken an den gasförmigen Zustand heran, so werden einerseits durch die starke Komprimierbarkeit der Gase und anderseits ihr Ausbreitungsbestreben zwei weitere Annahmen nahegelegt. Aus der erstgenannten Eigentümlichkeit scheint zu folgen, daß die Moleküle weit voneinander entfernt sind, und daß der von den Molekülen eingenommene Raum klein ist gegen das Volumen der ganzen Masse; die zweite aber läßt vermuten, daß die Moleküle sich in einer andauernden Bewegung befinden, und die Annahme dieser Bewegung ist einer der fundamentalen Bestandteile der „kinetischen" Theorie der Gase.

Für die Bewegung selbst sind einige speziellere Voraussetzungen zu machen, damit die allgemeinen mechanischen Gesetze Anwendung auf sie finden können.

Da infolge des großen Abstands keine gegenseitige Einwirkung der Moleküle stattfinden kann, schreitet das einzelne Molekül auf gerader Linie fort. Die Richtung, in der dies geschieht, ist für alle Moleküle gleichartig im Raum verteilt, so daß die Bewegung für die Gesamtheit ungeordnet wird. Hierbei ist es unvermeidlich, daß ein Molekül mit einem andern, sei es der Gasmasse oder des Materials der Wand, zusammenstößt. Da aber die Moleküle als harte, absolut elastische Kugeln betrachtet werden sollen, wird bei einem solchen Zusammenstoß die Bewegung nicht vernichtet, sondern nur in eine andere Richtung gedrängt und mit unveränderter Geschwindigkeit fortgesetzt.

Wo die Moleküle gegen die Wandungen stoßen, müssen sie nach diesen Grundvorstellungen einen Druck hervorbringen, der um so größer ist, je häufiger die Stöße erfolgen, und das wird um so mehr der Fall sein, je größer die Zahl der Moleküle im Raum, je höher, mit anderen Worten, die Konzentration des Gases ist. So folgt aus diesen Betrachtungen das grundlegende Gesetz von Boyle-Marriotte, welches aussagt, daß der Gasdruck der Konzentration proportional, für eine gegebene Gasmasse also umgekehrt proportional dem Raum ist, den sie einnimmt, und welches sich durch die Gleichung

$$p \cdot v = \text{konst.}$$

auf einen einfachen Ausdruck bringen läßt, wenn p den Druck, v das Volumen bezeichnet.

Nun wächst nach der Erfahrung der Gasdruck in demselben Verhältnis wie die Temperatur, wenn man sie vom absoluten Nullpunkt an zählt, und da das Boylesche Gesetz bestehen bleibt, läßt sich die so hergestellte Bezie-

hung zwischen Druck, Volumen und Temperatur, das Gesetz von Gay-Lussac, in dem Ausdruck

$$p \cdot v = \text{konst. } T$$

formulieren, wenn T die Temperatur in absoluter Zählung bedeutet. Es werden also, ist die Vorstellung, daß der Druck von den Stößen der Moleküle gegen die Wand herrührt, richtig, bei der Steigerung der Temperatur die Stöße in einer gegebenen Gasmasse zahlreicher, und da ohne einen chemischen Vorgang die Zahl der Moleküle sich nicht vermehrt haben kann, so muß ihre Geschwindigkeit größer geworden sein, denn diese bedingt sowohl die Häufigkeit der Stöße, wie ihre Wucht.

Im Sinne der Theorie heißt das, daß die Geschwindigkeit der Molekularbewegung proportional der absoluten Temperatur ist und somit beim absoluten Nullpunkt zum Stillstand kommen würde.

Führen wir also einem Gase Wärme zu, so verwandelt sich die Wärme in mechanische Bewegung der Moleküle. Wärme ist daher ein molekularer Bewegungszustand, der bei den Gasen einem geradlinigen Fortschreiten, bei flüssigen und festen Körpern wohl zum größeren Teile irgendwelchen Schwingungen um eine Gleichgewichtslage entspricht. In diesem Zusammenhang mehr beiläufig, aber um die Tragweite der Grundhypothese und die Bedeutung ihrer späteren Verifizierung zu kennzeichnen, sei dann darauf hingewiesen, daß damit das Grundgesetz von der Erhaltung der Energie in seinem wichtigsten Teile eine anschauliche Deutung findet. Einer bestimmten Arbeit ist eine bestimmte Wärmemenge äquivalent; geht Arbeit in Wärme über, wie es durch Reibung geschehen kann, so wird geordnete Bewegung großer Massen in ungeordnete Bewegungen der Moleküle umgewandelt; wird Wärme dagegen zu Arbeit, so tritt umgekehrt an Stelle der regellosen Bewegung der Moleküle wieder geordnete

Bewegung der großen Massen. Wenn somit auch die Bewegung der einzelnen Moleküle im Grunde nicht verschieden ist von der Bewegung eines Körpers im Ganzen, bei der alle Moleküle in gleicher Richtung und mit gleicher Geschwindigkeit im Raum verschoben werden, so wird es doch praktisch nicht durchführbar sein, die Bewegungsenergie aller Einzelmoleküle auf Vorrichtungen zur Arbeitsleistung überzuleiten und nutzbar zu machen, da die Moleküle unseren Sinnen und Werkzeugen wegen ihrer Kleinheit einzeln nicht zugänglich sind. Ein Teil des gesamten Wärmeinhalts eines Körpers wird daher bei der Überführung der Wärme in Arbeit als Molekularbewegung bestehen bleiben, und daraus ergibt sich als Konsequenz die wichtige Erfahrungstatsache, daß Wärmeenergie nur teilweise in äußere Arbeit verwandelt werden kann, der „zweite Hauptsatz" der mechanischen Theorie der Wärme.

3. Die lebendige Kraft der Moleküle.

Es ist immer von Vorteil, sich im Geiste ein Bild vom Mechanismus eines Naturvorgangs zu machen, der sich im einzelnen der sinnlichen Wahrnehmung entzieht. Daher leistet die Darstellung, die in den Grundanschauungen der kinetischen Theorie vom Wesen des Gaszustandes gegeben wird, schon dadurch einen großen Dienst, daß sie als Gleichnis das allgemeine Verhalten der Gase verstehen hilft. Noch bedeutungsvoller aber ist, daß sich auf ihren Voraussetzungen wichtige Größen sogar berechnen lassen und in Übereinstimmung mit der Erfahrung gefunden werden.

An derartige Berechnungen knüpft der später zu erbringende Beweis für die körperliche Existenz der Moleküle an, und es ist daher notwendig, den Weg, auf dem sie durchgeführt werden können, hier wenigstens anzudeuten.

Wir versuchen zu diesem Zwecke, in einer abgeschlosse-

nen Gasmasse einem einzelnen Molekül von der Masse m auf seinem Wege zu folgen. Die Bahn eines solchen wird eine Zickzacklinie bilden, da es in seiner Bewegung geradlinig fortschreitet, bis es mit einem andern Molekül zusammenstößt und, abgelenkt aus seiner ursprünglichen Bahn, auf eine neue, wieder geradlinige Wegstrecke übergeht. Die geradlinigen Stücke der Zickzacklinie werden einmal länger, einmal kürzer sein, aber für die Bewegung aller Moleküle der ganzen Gasmasse um einen gewissen Wert schwanken, der als „mittlere freie Weglänge", als Strecke, die im Mittel von allen Molekülen ohne Zusammenstoß durchlaufen wird, bei der Rechnung benutzt werden kann. Auch die Geschwindigkeiten, die das Molekül auf den einzelnen geradlinigen Bahnteilen annimmt, sind sehr verschieden, werden aber ebenfalls für alle Moleküle auf allen Wegstrecken einer „mittleren Geschwindigkeit" c entsprechen. Nach den Gesetzen der Mechanik ist nun bekanntlich die lebendige Kraft oder kinetische Energie einer bewegten Masse gleich dem halben Produkt aus der Masse und dem Geschwindigkeitsquadrat.

Die mittlere kinetische Energie des einzelnen Moleküls ist daher $\frac{m}{2} c^2$, und da sie, wie wir sahen, der absoluten Temperatur proportional ist, so erhalten wir

$$\frac{m}{2} c^2 = \text{konst. T.} \qquad 1)$$

Der Druck, in dem die ganze eingeschlossene Gasmasse ihr Vorhandensein äußert, rührt nun aber her von dem Bruchteil der sämtlichen n Moleküle in dem Raum v, der in der Zeiteinheit gegen die Wände stößt. Infolgedessen läßt sich mit einigen vereinfachenden Annahmen herleiten, daß dieser Druck $p = \frac{2}{3}\left(\frac{m}{2} c^2\right) \cdot \frac{n}{v}$ ist, daß er also proportional der Zahl der Moleküle n und deren mitt-

lerer lebendigen Kraft, umgekehrt proportional aber dem Volumen der Gasmasse ist, und in einfacher Weise umgeformt lautet die Gleichung dann

$$pv = \frac{2}{3}\left(\frac{m}{2}c^2\right)n. \qquad 2)$$

Eine wichtige Erweiterung erfährt dieses Resultat für den Fall, daß verschiedene Molekülgattungen, mit anderen Worten, Moleküle von verschiedener Masse m verglichen werden.

Aus chemischen Tatsachen läßt sich folgern, daß die Molekulargrößen, z. B. des Methans und des Benzols, durch die Formeln CH_4 und C_6H_6 wiedergegeben werden und sich demnach wie 16 : 78 verhalten.

Hat man anderseits die beiden Verbindungen als Gase vor sich und bestimmt ihre Dichte unter vergleichbaren Bedingungen, so ist das Verhältnis der Gewichte gleicher Volumina durch dieselbe Proportion 16 : 78 ausdrückbar.

Daraus ist zu schließen, daß 1 l Methan ebensoviel Moleküle CH_4 enthält, wie 1 l Benzol Moleküle C_6H_6, daß also gleiche Volumina verschiedener Gase die gleiche Zahl von Molekülen umschließen. Von Avogadro schon 1811 als Verallgemeinerung vereinzelter Erfahrungen ausgesprochen, bildet dieser Satz, nachdem er durch viele andere Beispiele belegt, durch chemische Gründe wahrscheinlich gemacht und durch physikalische Tatsachen begründet worden ist, eines der wichtigsten Fundamente der molekularen Auffassung der Materie und damit der gesamten theoretischen Physik und Chemie.

Aus dem Satz von Avogadro folgt zugleich, daß Mengen verschiedener Stoffe, die den aus der chemischen Zusammensetzung gefolgerten Molekulargewichten entsprechen, im gleichen Raum den gleichen Druck ausüben. Da der Druck dem Volumen umgekehrt, der abso-

luten Temperatur direkt proportional ist, gilt die Beziehung

$$pv = RT, \tag{3}$$

worin R eine Konstante bedeutet, die den gleichen Zahlenwert besitzt, wenn Mengen verschiedener Stoffe in Betracht gezogen werden, die durch ihre Molekulargewichte ausgedrückt werden.

Solche Mengen stellen daher eine Einheit dar; sie sind die für alle chemisch-physikalischen Vorgänge vergleichbaren Größen und führen als solche den besonderen Namen „Mol". Das Mol ist also definiert als die durch das Molekulargewicht in Gramm oder einer anderen Gewichtseinheit ausgedrückte Menge der verschiedenen Stoffe; als Gramm-Mol findet es im folgenden Anwendung. Wird die Zahl der Moleküle, die im Mol enthalten sind, mit N bezeichnet, so wird die Gleichung 2) für das Mol einer Molekülgattung mit der Masse m

$$pv = \frac{2}{3}\left(\frac{m}{2}c^2\right)\cdot N$$

und wenn eine Molekülgattung mit der Masse m_1 und der mittleren Geschwindigkeit c_1 zum Vergleich herangezogen wird,

$$pv = \frac{2}{3}\left(\frac{m}{2}c^2\right)N = \frac{2}{3}\left(\frac{m_1}{2}c_1^2\right)N.$$

Daraus aber folgt:

$$\frac{m}{2}c^2 = \frac{m_1}{2}c_1^2$$

oder in Worten: Die mittlere lebendige Kraft der Molekularbewegung ist bei verschiedenen Gasen gleich, und sie ist, wie schon vorher abgeleitet wurde, der absoluten Temperatur proportional.

Die kinetische Energie des Gasmoleküls bleibt auch dieselbe, wenn das Gas den gleichen Raum mit einem andern teilt, denn, wie ein Satz von Dalton feststellt, übt das mit

einem zweiten gemischten Gas den Druck aus, der ihm zukommen würde, wenn das andere nicht vorhanden wäre.

Nun bleibt aber der Druck sogar gleich, wenn die gleiche Menge Substanz den gleichen Raum in einer Lösung einnimmt, nur daß an Stelle des Gasdrucks p der osmotische Druck P, an Stelle des Gasraums das Volumen der Lösung V zu setzen ist. Das ist der Inhalt des Gesetzes von van t'Hoff, welches besagt, daß der osmotische Druck einer gelösten Substanz deren Konzentration proportional, daß er für das Mol verschiedener Stoffe im gleichen Volumen gleich und sogar von gleichem Betrage wie das einer gasförmigen Substanz im entsprechenden Raum ist, und daß er mit der absoluten Temperatur im selben Maße wie der Gasdruck wächst. Alle diese Tatsachen lassen sich in der Gleichung

$$PV = RT = pv$$

einfach zusammenfassen, worin die Bezeichnungen die schon vorher angeführte Bedeutung haben.

Es liegt nahe, dem van t'Hoffschen Gesetz die Deutung zu geben, daß auch der osmotische Druck auf die Bewegung der Moleküle zurückzuführen ist und daß die kinetische Energie einer gelösten Substanz die gleiche ist, wie bei einem Gas von derselben Temperatur. Dann aber ist nicht einzusehen, warum die Energie der Molekularbewegung einer Flüssigkeit selbst eine andere sein sollte. Denn denken wir uns einen Stoff wie Benzol einmal als Gas, einmal in Wasser gelöst, so ist in beiden Fällen bei vergleichbaren Bedingungen die lebendige Kraft seiner Moleküle dieselbe. Auch wenn der Dampf des Benzols in dem ihm recht ähnlichen Toluol gelöst ist, wird sie natürlich die gleiche bleiben, und wenn die Moleküle des Benzols statt von solchen des Toluols, von solchen der gleichen Art umgeben sind, wenn wir also die reine Flüssigkeit vor uns haben, werden wir schwerlich eine Änderung ihrer lebendigen Kraft erwarten können.

So gelangen wir zu der wichtigen Folgerung, daß die mittlere kinetische Energie aller Moleküle gleich ist und proportional der absoluten Temperatur zunimmt, ohne Rücksicht auf ihre besondere stoffliche Natur und unabhängig davon, ob sie sich im Gas oder in einer Flüssigkeit befinden.

4. Die mittlere Weglänge der Moleküle.

Die Länge der Wegstrecken, die die Moleküle ohne miteinander zu kollidieren, durchmessen, schwankt in einer gegebenen Gasmasse um einen Mittelwert, der für ein beliebiges Gas unter bestimmten Bedingungen eine charakteristische Größe darstellt und von mancherlei Faktoren beeinflußt wird.

Die Zahl der Zusammenstöße in der Zeiteinheit wird, wie man sich leicht vorstellen kann, um so größer, die freie Weglänge also um so kleiner sein, je mehr Moleküle sich in der Raumeinheit befinden, denn um so mehr sind sie von vornherein einander nahe gebracht, und zwar sind die Weglängen der Konzentration umgekehrt proportional.

Bei gleicher Molekülzahl wird natürlich die Annäherung und damit die Chance zum Zusammenstoß sehr wesentlich von den Dimensionen der Moleküle bestimmt, da der Weg, der bis zum Zusammentreffen zurückgelegt werden muß, bei gleichem Abstand der Schwerpunkte der Moleküle um so kleiner ist, je größer ihr Durchmesser ist.

Dann aber muß auch die Form der Moleküle eine Rolle spielen, denn es ist nur eine Annahme, die die Rechnung vereinfachen soll, daß die Moleküle Kugeln entsprechen, und offenbar werden Moleküle etwa von Stäbchenform viel häufiger Gelegenheit haben, miteinander zu kollidieren als kugelförmige.

Mit der Zahl der Zusammenstöße der Moleküle in der Zeiteinheit und daher mit der mittleren Weglänge stehen nun gewisse Eigenschaften der Gase in Zusammenhang, aus denen die freien Wegstrecken zahlenmäßig herleitbar sind.

Hierzu gehört zunächst das Diffusionsvermögen, das sich aus der nach allen Seiten hin erfolgenden Bewegung der Gasmoleküle erklären läßt, und darin besteht, daß zwischen aneinander grenzenden Schichten verschiedener Zusammensetzung ein Austausch von Materie stattfindet. Je seltener die Zusammenstöße, die immer Richtungsänderungen der einzelnen Moleküle mit sich bringen, erfolgen, desto schneller wird die vollständige Durchmischung zu einer homogenen Gasmasse sich vollziehen.

Ebenso hängt von der mittleren Weglänge der Widerstand ab, den einzelne Teile einer Gasmasse der Verschiebung gegeneinander entgegensetzen, die innere Reibung.

Sie tritt in Erscheinung, wenn ein Gasstrom längs einer festen Oberfläche fließt, oder eine Fläche an einer Gasmasse vorbei bewegt wird.

Man kann ja annehmen, daß die Gasmasse aus einer Anzahl dünner Schichten parallel der festen Oberfläche besteht, von denen die der Fläche unmittelbar anliegende Schicht unbeweglich ist, eine jede der folgenden aber sich über der anderen mit immer wachsender Geschwindigkeit bewegt. Zwischen den Schichten findet ein fortwährender Austausch von Molekülen statt; schneller sich bewegende Schichten erhalten Moleküle von geringerer Geschwindigkeit und geben schnellere an langsamere ab, so daß ein Ausgleich von Bewegungsgröße in der bewegten Gasmasse stattfindet.

Der Widerstand gegen die Verschiebung der Teile ist um so größer, je kleiner die freie Weglänge ist, je häufiger also die Moleküle zusammenstoßen. Aus der experimentell bestimmbaren inneren Reibung der Gase, ihrer Zähig-

keit, lassen sich die mittleren Weglängen berechnen, und damit ist es möglich, diese Größe zahlenmäßig zur Vergleichung heranzuziehen, wo, wie sich zeigen wird, ihr Einfluß auf bestimmte Erscheinungen bei der Bildung beobachtbarer Formen der Materie wahrscheinlich oder möglich ist.

5. Die Abweichungen von den Gasgesetzen.

Bei starken Drucken nimmt das Volumen einer Gasmasse nicht genau so schnell ab, wie der Druck zunimmt; das Verhalten läßt sich nicht mehr durch die einfache Gleichung $pv = RT$ ausdrücken, sondern es treten bei allmählich gesteigerter Verdichtung zunächst Abweichungen von ihr auf, und bei sehr großer Dichte wird sie überhaupt ungültig; offenbar ist also ein Zustand hoher Zerteilung die Vorbedingung für das ideale gesetzmäßige Verhalten. Immerhin unterliegen die Abweichungen einer allgemeinen Regelmäßigkeit, indem ein Gas anfangs stärker zusammendrückbar ist, als dem Gesetz entspricht, bei wachsendem Druck sich vorübergehend normal verhält und schließlich sein Volumen weniger verringert.

Da die Gasgesetze aus der kinetischen Theorie herleitbar sind, die Theorie selbst aber von der Natur der Moleküle ausgeht, so muß sie auch zu den Unstimmigkeiten Stellung nehmen, und tatsächlich gibt sie auch über die Ursachen der Abweichungen bei stark komprimierten Gasen ebenso guten Aufschluß, wie über die Gründe der Geltung des Gesetzes bei großer Verdünnung.

Van der Waals hat gezeigt, welchen Umständen man Rechnung zu tragen und welche Veränderungen man an der Grundgleichung vorzunehmen hat, damit die Übereinstimmung mit den Tatsachen wieder hergestellt wird.

Bei der kinetischen Ableitung wurde vorausgesetzt, daß der Raum, den die Moleküle selbst einnehmen, verschwindend ist gegen den Raum der Gasmasse als Ganzes,

und daß keine Wechselwirkung zwischen den molekularen Massenteilchen stattfindet.

Beides trifft für den Zustand sehr großer Verdünnung gewiß zu. In dem Maße aber, als sich das Gas verdichtet, wird der freie Raum zwischen den Molekülen immer kleiner, während ihr Eigenvolumen unverändert bleibt, und der für ihre Bewegung zu Gebote stehende Raum wird schließlich merklich durch den von den Molekülen erfüllten Raum verringert. Die Stöße an die Wand erfolgen häufiger, d. h. der Druck steigt, und zwar steigt er in dem Verhältnis, in dem die freie Weglänge durch die Ausdehnung der Moleküle verkürzt ist. Die Anzahl der Stöße ist aber nur dem für die Bewegung verfügbaren Raum umgekehrt proportional und wenn daher v der Raum ist, in dem sich die Moleküle befinden, b das Volumen, das sie selbst erfüllen, so ist der Druck nicht $\frac{1}{v}$, sondern $\frac{1}{v-b}$ proportional, d. h. es ist nicht pv, sondern $p \cdot (v - b)$ konstant.

Ebenso sind nur in einem verdünnten Gase die Moleküle so weit voneinander entfernt, daß sie keine gegenseitige Einwirkung aufeinander ausüben, während sich bei großer Annäherung eine Anziehung geltend machen muß. Das folgt daraus, daß in einer Gasmasse, die sich ohne Leistung einer äußeren Arbeit ausdehnt, Abkühlung eintritt, also eine Arbeit gegen innere Kräfte geleistet wird, und diese können nur die einer Kohäsion zwischen den Molekülen sein.

Durch die Krafteinwirkung dieser Kohäsion werden die Moleküle von den äußeren Schichten nach dem Inneren der Gasmasse gezogen und wird die Lebhaftigkeit der Stöße gegen die Wand, die den Druck hervorbringt, vermindert; der gemessene Druck ist daher kleiner als er ohne die Anziehung wäre. Die Anziehung, die ein Oberflächenstück von seiten der Moleküle im Innern erfährt,

ist proportional der Zahl der Moleküle in der Raumeinheit, d. h. der Dichte, und außerdem proportional der Zahl der Moleküle im betrachteten Oberflächenstück, die ebenfalls im Verhältnis der Dichte wächst; mit anderen Worten: sie steht im umgekehrten Verhältnis zum Quadrat des Volumens v. Ist daher p der beobachtete Druck, so würde der tatsächliche Druck $p + \frac{a}{v^2}$ sein, wobei a eine individuelle Konstante des Gases ist, und die für höhere Drucke korrigierte Gasgleichung lautet dann:

$$(v - b)\left(p + \frac{a}{v^2}\right) = RT.$$

Bei großer Verdünnung fällt weder der Raum der Moleküle noch ihre gegenseitige Anziehung ins Gewicht, und weder $(v - b)$ noch $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)$ weichen merkbar von v bzw. p ab; die van der Waalssche Gleichung schließt also die gewöhnliche Gasgleichung als Grenzfall ein. Wird der Druck gesteigert, so unterstützt zunächst die innere Ausdehnung den Außendruck stärker als die Volumenverminderung durch das Eigenvolumen der Moleküle ihm entgegenarbeitet: $\frac{a}{v^2}$ wächst schneller als v abnimmt. Bei sehr starker Kompression dagegen nehmen die Gase langsamer an Volumen ab, als dem Druck entspricht, denn b macht sich um so mehr geltend, je mehr sich v bei fortschreitender Verdichtung b nähert. Das beobachtete Verhalten ist also im allgemeinen so, wie man es sich nach der Theorie vorzustellen hat.

Ermittelt man für das Mol eines Gases in stark komprimiertem Zustand bei zwei verschiedenen Drucken die zugehörigen Werte des Volumens, so hat man zwei Gleichungen, mit deren Hilfe sich a und b berechnen lassen, und die so erhaltenen Zahlenwerte gestatten alle zusammengehörigen Werte von Druck und Volumen zu bestimmen.

Tatsächlich geben die so berechneten Werte das Verhalten vieler Gase bis zu den höchsten Drucken, bei denen sie überhaupt noch als Gase bestehen können, so wieder, wie es unmittelbar gemessen wird, und da bei den kritischen Werten von Druck und Volumen Gas stetig in Flüssigkeit übergeht, so hat die Zustandsgleichung mit den am komprimierten Gas gewonnenen Konstanten auch für den flüssigen Zustand Geltung. Das aber bedeutet nichts anderes, als daß auch dieser an die kinetische Molekulartheorie angeschlossen ist und wir uns die Moleküle der Flüssigkeiten in einem Bewegungszustand, der dem der Gase noch ähnlich ist, zu denken haben. Wir wissen ja schon, daß die kinetische Energie der Moleküle in Flüssigkeiten dieselbe ist, wie in Gasen, und daß sie im Verhältnis der absoluten Temperatur zunimmt. Aber die Molekularanziehung hat bei ihnen offenbar das Ausbreitungsbestreben weitgehend besiegt, und nur die Moleküle, die mit einer größeren als der der mittleren Geschwindigkeit entsprechenden Energie begabt sind, werden sich aus dem Flüssigkeitsverbande loslösen und in den Dampfraum übertreten können, indem sie zugleich durch ihre Entfernung die mittlere lebendige Kraft der zurückbleibenden Moleküle vermindern und damit die Temperatur der verdampfenden Flüssigkeit herabsetzen.

6. Die kinetische Natur des Gleichgewichts in inhomogenen Systemen.

Die Erkenntnis, daß die Moleküle sich auch in Flüssigkeiten in einer der der Gasmoleküle vergleichbaren ständigen Bewegung befinden, führt mit Notwendigkeit zu der Auffassung, daß der Gleichgewichtszustand in einem inhomogenen System — zunächst einem solchen aus Flüssigkeit und Dampf — nicht als ein statischer, sondern nur als ein dynamischer anzusehen ist.

Über einer abgeschlossenen Flüssigkeit stellt sich ein

bestimmter Druck nicht deshalb ein, weil bei einer bestimmten Dampfkonzentration ein Vorgang überhaupt aufhört, sondern nur weil Verdampfung und Verdichtung mit gleicher Geschwindigkeit erfolgen. In der Zeiteinheit passieren ebensoviel Moleküle die Grenzfläche in der Richtung von der Flüssigkeit zum Dampf, wie aus dem Dampf zur Flüssigkeit zurückkehren. Diese Vorstellung ist von einschneidender Bedeutung und beherrscht die Betrachtungsweise sowohl der physikalischen wie der chemischen Gleichgewichtserscheinungen, die sich in Systemen aus zwei Phasen abspielen.

Die Tatsache, daß auch feste Körper eine maximale Dampfspannung, die mit der Temperatur zunimmt, besitzen und sich also zwischen ihnen und ihren Dämpfen für eine gegebene Temperatur ein bestimmter Gleichgewichtszustand einstellt, nötigt dazu, selbst für den festen Zustand einen Bewegungszustand der Moleküle anzunehmen, nur sind die Moleküle im festen Körper durch die Kohäsion und die richtenden Kräfte des Kristalls offenbar fester an eine bestimmte Lage gefesselt, als dies in Gasen und selbst in Flüssigkeiten der Fall ist. Das Gleichgewicht mit dem Dampf beruht aber darauf, daß an der Oberfläche in der einen wie in der andern Richtung ein Austausch von Molekülen mit gleicher Geschwindigkeit erfolgt.

Von besonderem Interesse ist schließlich noch, wie sich der Vorgang der Bildung eines festen Körpers und einer Flüssigkeit, also die Kristallisation einer unterkühlten Schmelze oder übersättigten Lösung als Folgeerscheinung der Molekularbewegung darstellt.

Der kleinste Kristallkeim, der erfahrungsgemäß noch eine Kristallisation in einer Flüssigkeit auslöst und sich nicht umgekehrt in ihr auflöst, wurde oben zu zirka 10^{-5} mg angegeben. In einem solchen Keim sind aber schon sehr viel Moleküle vereinigt, und wenn es daher in

einer Schmelze zur freiwilligen Kristallisation kommen soll, so müssen eben sehr viele Moleküle in einem Punkte und obendrein in sehr günstiger Konstellation zusammentreffen, damit es zur Bildung eines Keimes kommt. Damit wird verständlich, daß die Übersättigung außerordentlich hartnäckig sein kann, mit anderen Worten: daß ohne Zuführung von Keimen oft in absehbarer Zeit keine Kristallisation erfolgt. Wenn man aber beobachtet, daß in einer Schmelze an weit voneinander entfernten Punkten von selbst Zentren der Kristallbildung auftreten, so darf man darin einen handgreiflichen Beweis sehen, daß auch in einer scheinbar ruhenden und homogenen Masse Bewegungen von Molekülen sich abspielen, die schließlich zu sichtbaren Diskontinuitäten führen können. Davon wird an anderer Stelle noch mehr die Rede sein.

Fünfte Vorlesung.

Die Raumerfüllung der Materie in ihren verschiedenen Zuständen.

1. Das Eigenvolumen.

Den Eigentümlichkeiten der festen und der flüssigen Formart mit ihrer hohen Dichte wurde das Verhalten der Materie in den Zuständen vollkommenster Zerteilung und größter Raumerfüllung gegenüber gestellt, das durch die kinetische Molekulartheorie so überaus anschaulich und übersichtlich zur Darstellung kommt.

Im folgenden sollen die extremen Arten der Raumerfüllung selbst noch etwas eingehender betrachtet werden, da man sie zum Ausgang wählen kann, wenn es sich darum handelt, die Änderung der Eigenschaften mit der Verdichtung namentlich auch im Hinblick auf die möglichen Zwischenzustände zu verfolgen.

Ihr tatsächlich kleinstes Volumen erreicht die Materie erst beim absoluten Nullpunkt, denn erst dort wird die weitere Verminderung durch Druck und Temperatur unmöglich, weil der Abstand zwischen den Molekülen auf sein Mindestmaß gebracht ist. Das Minimalvolumen in diesem Sinne ist jedoch kaum sicherer Berechnung, geschweige unmittelbarer Betrachtung zugänglich; man gewinnt aber den Vorteil direkter Beobachtung wieder, wenn man es schon im „Eigen"volumen gegeben sieht, d. h. dort, wo der Stoff von sich aus, ohne wesentliche Mitwirkung von äußerem Druck, einen bestimmten Raum einnimmt.

Betrachtet man dann zusammenfassend die Zustände, in denen dies der Fall ist, so kann die gleiche Stoffart allerdings verschiedene Eigenvolumina aufweisen; denn fest und flüssig, und fest obendrein in jeder etwaigen polymorphen Form, hat sie eine verschiedene Dichte.

Aber diese Unterschiede in der spezifischen Raumerfüllung sind verhältnismäßig gering und verändern nicht den ganzen Eindruck einer bestimmten Masse Materie. Von den kristallisierten Modifikationen des Schwefels hat die rhombische die Dichte 2,05, die der monoklinen ist 1,95, in der ersteren nimmt also 1 g Schwefel den Raum von 0,488 cc gegenüber 0,520 cc in der letzteren ein. Besonders groß ist die Differenz bei den verschiedenen festen Formen des Arsens, da 1 g der äußerst unbeständigen gelben Form den Raum von 0,5 cc, 1 g der metallischen 0,175 cc erfüllt; die monotrope Umwandlung der einen in die andere bedeutet also eine Verdichtung des gleichen Grundstoffes um nicht viel weniger als ein Drittel seines ursprünglichen Volumens.

Der Übergang vom festen zum flüssigen Zustand ist meist mit Volumenvergrößerung verbunden. 1 g Blei vermehrt durch Schmelzen (bei 235°) sein Volumen von 0,091 auf 0,094 cc, und 1 g Natrium (bei 97,6°) von 1,05 auf 1,08 cc. Nur in Ausnahmefällen nimmt die

Schmelze einen geringeren Raum ein als der feste Körper. Das bekannteste Beispiel hierfür bildet das Wasser, von dem 0,92 cc der Flüssigkeit hinreichen, um 1 cc Eis zu geben; auch geschmolzenes Wismut gibt beim Erstarren eine Volumenvermehrung um 3,27%, indem 1 g, das im flüssigen Zustand nur 0,10 cc beanspruchte, fast den Raum von 0,132 cc erfordert. Diese Zahlen geben eine Vorstellung von den Beträgen, um die es sich dabei handelt.

Da Gase kontinuierlich in Flüssigkeiten übergeführt werden können, so besteht auch zwischen der Raumbeanspruchung durch flüssige und gasförmige Materie kein prinzipieller Unterschied. Doch bezieht sich das nur auf die ganz besonderen Bedingungen des kritischen Zustandes. Unter den Bedingungen, bei denen wir mit Gasen umzugehen pflegen, und vor allem, bei denen die klassischen Gasgesetze Geltung haben, gehört zum Wesen des gasförmigen Zustandes, die ganz andere Größenordnung der Raumerfüllung durch eine gegebene Masse Materie, gänzlich abgesehen davon, daß als Gas die Materie von sich aus kein Eigen-Volumen hat.

2. Das Maximalvolumen.

Die sehr viel geringere Dichtigkeit ist offenbar die Voraussetzung für das eigentümliche Verhalten der Gase, das in den Gasgesetzen beschrieben und theoretisch auf die Zerteilung bis zu den Molekülen zurückgeführt wird. Die Gasgesetze gelten um so vollkommener, je verdünnter ein Gas ist; ganz vollkommen aber doch erst bei unendlicher Verdünnung, dann also, wenn die Materie ihr Maximalvolumen angenommen hat, wenn keine gegenseitige Beeinflussung der Moleküle mehr stattfindet und deren Eigenvolumen gänzlich hinter dem Volumen der Gesamtmasse verschwindet.

Die Raumerfüllung der Gase. Die Beziehungen zwischen Masse und Raumerfüllung sind dann sehr einfacher Natur und in Avogadros Satz enthalten: Das Molekül beansprucht bei gleichem Druck und gleicher Temperatur unabhängig von seiner stofflichen Beschaffenheit den gleichen Raum. Dasselbe gilt daher für Mengen, die dem Molekulargewicht proportional sind, und vergleicht man als solche das Mol verschiedener Substanzen, so findet man den Raum von 22,4 l (bei 0^0 und 1 Atm.) als eine allen gasförmigen Stoffen gemeinsame Größe.

Es ist an dieser Stelle von sekundärer Bedeutung, daß hierin — im Gegensatz zur individuellen Wärmeausdehnung und Kompressibilität von festen Körpern und Flüssigkeiten — zugleich der immer gleiche Einfluß festgestellt wird, den Druck und Temperatur auf das Volumen haben. Wichtiger ist, daß sich infolgedessen aus der Raumerfüllung das relative Gewicht eines Moleküls bestimmen läßt. Ist doch nur nötig, die in Gramm ausgedrückte Gewichtsmenge zu ermitteln, die bei den normalen Bedingungen zur Füllung des Raumes von 22,4 l nötig ist, oder, was auf dasselbe hinauskommt, im Raum von 1 l einen Druck von 22,4 Atm. ausübt: Sie ist ja das Mol, und ihr Zahlenwert daher das wahre Molekulargewicht, mit dem nunmehr auch die aus chemischen Daten ermittelte Summe der Atomgewichte verglichen werden kann.

Raumerfüllung und osmotische Wirkung gelöster Stoffe. Der hohe Zerteilungsgrad der Materie, der die Grundlage für die in Avogradros Satz zum Ausdruck kommenden, einfachen Volumenbeziehungen bei Gasen ist, findet sich in der verdünnten Lösung wieder und es bestehen daher hier dieselben einfachen Verhältnisse.

Durch das Gesetz von van t'Hoff, welches lehrt, daß, gleiche Temperatur vorausgesetzt, das Mol verschiedener Stoffe im gelösten Zustand den gleichen Raum erfüllt wie in Gasform, wenn osmotischer Druck und Gasdruck gleich

groß sind, wird Avogadros Satz auf Lösungen übertragen. Die in Grammen ausgedrückte Stoffmenge, die im Raum von 22,4 l den osmotischen Druck von einer Atmosphäre verursacht, oder zu einem Liter gelöst einen osmotischen Druck von 22,4 Atm. erzeugen würde, liefert daher wiederum das Molekulargewicht.

Statt den osmotischen Druck unmittelbar heranzuziehen, kann man sich an andere Wirkungen gelöster Stoffe halten, die ihrem Wesen nach mit jener Größe eng zusammenhängen und daher ebenfalls eine Beziehung zwischen der Masse des Mols und ihrem Raum herstellen. Diese Wirkungen beruhen darauf, daß die Auflösung eines Stoffes die Dampftension des Lösungsmittels herabsetzt, und äußern sich außerdem in der Erniedrigung seiner Gefrier- und der Erhöhung seiner Siedetemperatur.

Ihr Zusammenhang mit dem osmotischen Druck kann hier nur ganz flüchtig angedeutet werden. Er liegt darin, daß der osmotische Druck dem Streben des gelösten Stoffes, sich in einer möglichst großen Flüssigkeitsmenge zu verbreiten, seine Entstehung verdankt. Mit Hilfe einer selektiv durchlässigen Grenzfläche tritt dies dadurch in die Erscheinung, daß eine Verdünnung der Lösung durch das reine Lösungsmittel und damit eine Vermehrung des Flüssigkeitsdrucks in dem abgeschlossenen Raum veranlaßt wird. Als eine Membran, die verschiedene Molekülgattungen nur mit Auswahl hindurchläßt, wirkt aber auch die Trennungsfläche zwischen Flüssigkeit und Gasraum, oder Flüssigkeit und Eis; denn der gelöste Stoff, der sich in möglichst viel Flüssigkeit verbreiten will, bewirkt eine Vergrößerung des Flüssigkeitsvolumens durch vermehrte Verdichtung oder, was auf dasselbe hinauskommt, verminderte Verdampfung, so daß im Gleichgewichtszustand der Dampfdruck der Lösung geringer ist als der des reinen Lösungsmittels, und zur Erreichung des Siedepunktes eine größere

Wärmemenge zugeführt werden muß. Ebenso muß eine größere Wärmemenge entzogen werden, wenn die Abscheidung von Eis aus einer Lösung erzielt, als wenn nur das reine Lösungsmittel zum Erstarren gebracht werden soll, da ja das ausgeschiedene Eis für den gelösten Stoff nicht als Lösungsmittel in Betracht kommt und daher dessen Verdünnungsbestreben der Eisbildung widerstrebt. Die Beträge dieser Änderungen sind beim gleichen Lösungsmittel für solche Mengen verschiedener gelöster Stoffe, die im Verhältnis der Molekulargewichte stehen, gleich, so daß auch hieraus ihre Molekulargröße bestimmt werden kann.

Die Ionen. Die im vorausgehenden behandelten Tatsachen lassen sich auch auf folgende Weise kurz zusammenfassen und deuten.

Bei der Auflösung eines Stoffes findet ebenso wie bei der Verdampfung eine freiwillige Zerteilung statt, die bis an die Moleküle heranführt und diese in eine solche Entfernung voneinander bringt, daß sie sich gegenseitig nicht mehr zu beeinflussen vermögen. In diesem Zustande richten sich viele Eigenschaften der Materie nicht mehr nach Art und Gewicht der Moleküle, sondern nur noch nach ihrer Zahl, und man bekommt daher identische Wirkungen, wenn Mengen, die der gleichen Zahl von Molekülen entsprechen, im gleichen Raume zerteilt werden. Vorauszusetzen ist dabei nur, daß die Zerteilung wirklich vor den Molekülen Halt macht. Denn wenn die Wärmebewegung, an der auch die Atome im Molekül teilnehmen, so lebhaft wird, daß eine Zerreißung des Molekularverbandes zu einfacheren Bestandteilen eintritt, wird ja die Zahl der selbständigen kleinsten Teilchen im gegebenen Raum vermehrt und es werden andere Verhältnisse geschaffen.

Das Molekül des Salmiaks zerfällt bei der Verdampfungstemperatur in ein Molekül Chlorwasserstoff und ein Molekül Ammoniak. Eine bestimmte Menge Salmiak er-

füllt also bei der Verdampfung ein doppelt so großes Volumen mit Gas von Atmosphärendruck, als man nach seinem Molekulargewicht erwarten sollte, und in gleicher Weise muß die molekulare Menge eines Stoffes, der bei der Auflösung dissoziiert, in einen größeren Raum gebracht werden, wenn die normalen osmotischen Wirkungen erzielt werden sollen.

Dieselben Abweichungen nun, die sich hier leicht auf eine Spaltung der ursprünglichen Substanz in kleinere Moleküle zurückführen lassen, finden sich auch bei so einfachen Verbindungen wie Chlornatrium, Chlorwasserstoff usw., während weder eine chemische Zerlegung nach dem ganzen sonstigen Verhalten wahrscheinlich ist, noch auch das Auftreten der dann einzig möglichen Spaltungsprodukte beobachtet werden kann. Die Stoffe, bei denen man derartiges konstatiert, haben aber einen gleichartigen chemischen Charakter; gehören sie doch zu denen, zwischen deren einzelnen Bestandteilen nach chemischen Erfahrungen besonders leicht wechselseitige Umsetzungen sich vollziehen; es sind entweder Säuren oder Salze oder Basen, die sämtlich aus zwei Gruppen von Bestandteilen zusammengesetzt sind.

Wenn daher die Vorstellungen über das Zustandekommen der osmotischen Wirkungen gelöster Stoffe aufrecht erhalten werden sollen, ist der Schluß zu ziehen, daß die Salzbestandteile sich wie selbständige Molekülgattungen verhalten. Man nennt sie Ionen, und ihre Eigentümlichkeit in chemischer Beziehung ist, daß sie leicht mit anderen der gleichen Gruppe ihre Plätze tauschen und so von einer Verbindung in die andere übergehen, in physikalischer, daß sie in der Lösung zur gleichen osmotischen Wirkung den gleichen Raum beanspruchen, wie ein normales Molekül.

Da diese Molekülgattungen aber nicht mit ihren gewöhnlichen Eigenschaften auftreten — z. B. müßte ja das Chlor

als Spaltungsprodukt des Chlornatriums und Chlorwasserstoffs in der Lösung sich an seiner Farbe, seinem Geruch usw. erkennen lassen, Wasserstoff müßte entweichen, und Natrium das Wasser zersetzen! — so ist anzunehmen, daß sie sich in einem besonderen Zustand befinden. In dieser Beziehung weist die Erfahrung, daß dieselben Substanzen, und nur diese, „Elektrolyte" sind, d. h. den elektrischen Strom in Lösung leiten und dabei an den entgegengesetzt geladenen Elektroden zur Ausscheidung kommen, darauf hin, daß man es in den Ionen mit elektrisch geladenen Molekülen entgegengesetzten Vorzeichens zu tun hat, die naturgemäß durch Zuführung von Strom an den Elektroden zur Entladung kommen und damit in die gewöhnliche Form der Stoffe, die wir kennen, zurückverwandelt werden müssen.

Auf weitere Einzelheiten der von Arrhenius in die Wissenschaft eingeführten Anschauung von der Dissoziation der Elektrolyte und der Entstehung von Ionen einzugehen, ist hier nicht der Ort. Doch ist einerseits die Existenz geladener Massenteilchen von atomistischen und molekularen Dimensionen, andererseits die durchgreifende Änderung der Eigenschaften, die Atome oder Atomgruppen erfahren, indem sie durch Aufnahme einer Ladung zu selbständig wirksamen Molekülen werden, von so großer Bedeutung für viele der Erscheinungen, denen wir im folgenden begegnen, daß ihnen in dieser Übersicht ein Platz unter den Zerteilungsprodukten der Materie eingeräumt werden mußte.

3. Die Inhomogenität der molekularen Zerteilung.

Für die Art der Raumerfüllung, von der bislang die Rede war, ist folgendes charakteristisch: Eine gegebene Masse Materie bildet einen oder mehrere feste kristallisierte Körper oder eine Flüssigkeit von bestimmter Dichtigkeit; sie erfüllt als Gas von vorgeschriebenem Druck einen be-

stimmten Raum; sie gibt schließlich eine Lösung von feststehender osmotischer Wirkung, wenn sie in einer bestimmten Menge Flüssigkeit verteilt ist.

In allen diesen Fällen also bestehen ganz bestimmte Beziehungen zwischen der Masse und dem Raum, den sie einnimmt, und dieser Raum ist „homogen" von ihr erfüllt.

Wenn aber die Materie nicht unbegrenzt teilbar, wenn sie aus Molekülen aufgebaut ist, so ist die Homogenität ein relativer Begriff, der durch die „Kleinheit der Moleküle und die Grobheit unserer Beobachtungsmittel" begründet ist.

Die Dimensionen der Moleküle. Man kann sich ja sehr wohl einen Raum, in dem eine kleine Menge Gas enthalten ist, so groß vorstellen, daß sich in einem herausgegriffenen sehr kleinen Raumteilchen kein Molekül mehr befindet; in dem Gasraum als Ganzem finden sich also Ungleichheiten einzelner Teile, vergleichbar denen, die wir in einem wahrnehmbar heterogenen System antreffen.

Bei welchem Verhältnis von Masse zu Raum tritt diese Inhomogenität ein? Oder anders gefragt: Welches sind die wirklichen Dimensionen der Moleküle, die wir ja nie einzeln, sondern stets nur in ungeheuer großer Zahl vor uns haben, wenn wir Stoffmengen handhaben, die dem theoretischen Molekulargewicht proportional sind?

Die vorher besprochenen Erfahrungstatsachen und ihre theoretische Deutung bieten mehrfach Anhaltspunkte zur Berechnung der absoluten Größe der Moleküle. So läßt sich z. B. aus den Abweichungen von den Gasgesetzen der von den Molekülen wirklich eingenommene Raum, und durch Verknüpfung dieses Wertes mit der inneren Reibung ihre Dimension berechnen; doch bieten sich auch noch andere gangbare Wege zu dem gleichen Ziele. Hier seien nur einige Resultate solcher Berechnungen angeführt, da die folgenden Durchmesser kugelförmig gedachter Moleküle uns bei der

Betrachtung sichtbarer Zerteilungen als Vergleichsmaße dienen sollen:

Wasserstoffmolekül	0,01 $\mu\mu$ (1 $\mu\mu$ = 1 mm · 10^{-6})
Chloroform	0,8
Hämoglobin	2,3 bis 2,5
(Stärke	5 $\mu\mu$)

4. Die Größe der Teilchen in den dispersen Gebilden.

In den Zahlen der kleinen Tabelle sind die Dimensionen abgesteckt, bei denen auch scheinbar homogene Körper, wie Gase oder Lösungen, im Sinne der Molekularauffassung inhomogen werden. Ehe damit die Größe der Teilchen in den dispersen Gebilden, in denen die Materie fein, aber nicht homogen zerteilt ist, verglichen wird, muß hier schon vorläufig auf die Mittel, durch die die Zerteilung erfolgen kann, und die Möglichkeiten, die sich für die Ermittlung von Teilchengrößen bieten, hingewiesen werden.

Methoden der Zerteilung. Eine molekulare Zerteilung der Materie läßt sich nur durch Kräfte der Moleküle selbst, oder durch Wirkungen, die von außen die Moleküle erfassen, herbeiführen. Zu den ersteren zählt das eigene Zerteilungsbestreben fester und flüssiger Stoffe, das im Verdampfungs- oder Lösungsdruck in die Erscheinung tritt und von der Temperatur abhängt, so daß man allgemein diese Art von Zerteilung als die thermische bezeichnen kann. Zu den Kräften, die von außen an den Molekülen angreifen können, gehören in erster Linie Strahlungen verschiedener Herkunft. So zerstäuben feste Körper, die in den Weg von Kathoden- und Kanalstrahlen gebracht oder den Strahlen von radioaktiven Stoffen ausgesetzt werden, vermutlich dadurch, daß die Teilchen der materiellen Strahlung ihre Moleküle treffen. Unter ultravioletten Strahlen werden Metalle durch Abschleuderung von Teilen rauh, und selbst das gewöhnliche Licht vermag manche Stoffe mechanisch zu verändern. Beruht doch

z. B. das alte photographische Verfahren Daguerres vielleicht darauf, daß eine hauchartig mit Jodsilber überzogene Silberplatte entsprechend dem Grade der Belichtung derart aufgelockert wird, daß sich hernach Quecksilberdampf vornehmlich an den angegriffenen Stellen absetzt und das Bild hervorruft. Man wird auch in diesen Fällen annehmen dürfen, daß die Moleküle unmittelbar durch die Lichtstrahlen beeinflußt werden.

Den in die molekulare Struktur hineinreichenden Wirkungen von Strahlen stehen die mechanischen Mittel zur Zerteilung der Materie gegenüber. Man kann feste Körper spalten, zerstoßen, zerreiben; man kann sie gewissermaßen nach der ersten und zweiten Dimension zerteilen, indem man sie zu Draht auszieht oder zu Blech walzt, und kann eine Flüssigkeit in Staub oder Nebel zerblasen. Eine Zerteilung auf diesem Wege erscheint theoretisch unbegrenzt, denn immer entstehen ja noch wieder körperliche Gebilde, die man sich weiter teilbar denken muß, bis die Moleküle erreicht sind, die ihrerseits nur allenfalls noch chemischer Zerlegung fähig sind.

Der praktischen Teilbarkeit sind jedoch verhältnismäßig enge Grenzen gezogen.

Ein spröder Körper wie Glas läßt sich soweit zerreiben, daß die Einzelteilchen zwischen den Fingern nicht mehr fühlbar sind; ihr Durchmesser beträgt dann aber immer noch ca. 0,01 mm, und auch wenn man ihn zwischen die Zähne bringt, ist noch die körnige Beschaffenheit festzustellen. Wenn man es schließlich durch Schlämmen und weiteres Verreiben dahin gebracht hat, daß man das Pulver selbst zwischen den Zähnen nicht mehr fühlt, so erhält man ein Produkt, das als Aufschlämmung von Papierfiltern gerade noch zurückgehalten wird und dessen Teilchen unter dem Mikroskop einzeln unterscheidbar sind.

Nach einem heute auch in der Technik gebräuchlichen Verfahren, indem er nämlich dünnen, von einem Silber-

mantel umgebenen Platindraht auswalzte und das Silber mit Salpetersäure ablöste, hat Wollaston Drähte hergestellt, die 1/1200 mm dick waren, und von denen mehr als 100 zusammengelegt werden müßten, um die Dicke eines Kokonfadens zu erreichen; Faraday erhielt durchsichtige Goldhäutchen von 50.10^{-6} mm Dicke durch Ausschlagen von dünnem Goldblech, und durch Teilmaschinen lassen sich vermittelst Diamantspitzen auf Glas Gitter mit 2000 Teilstrichen auf den Millimeter herstellen, so daß die Abstände 1/2000 mm $= 0,5\ \mu$ betragen.

Nachweisbarkeit der Zerteilung. Aber auch solche Dimensionen, die so ziemlich das Äußerste an mechanischer Teilungsfähigkeit bedeuten, fallen immer noch in das Gebiet mikroskopischer Sichtbarkeit, wenn auch nicht allzuweit darunter die Auflösungsgrenze des Mikroskops liegt.

Zwei Punkte nämlich sind so lange noch getrennt sichtbar, als ihr Abstand d nicht weniger als die halbe Wellenlänge des Lichts beträgt, genauer

$$d \geqq \frac{\lambda}{2a},$$

ist, wobei λ die Wellenlänge, a die sog. numerische Apertur des mikroskopischen Objektivs bedeutet. Die empirische Grenze der mechanischen Teilbarkeit fällt nun schon in die Größenordnung der Wellenlängen des Lichts, ist jedoch noch ungeheuer weit entfernt von den berechneten Dimensionen der Moleküle.

Die Verhältnisse werden recht übersichtlich, wenn man auf einer Geraden die Größenverhältnisse nach reziproken Zehnerpotenzen der Längeneinheit abträgt. (Vgl. Fig. 3.)

Bei der Betrachtung eines solchen Schemas wird man schwerlich glauben, daß die durch mechanische Zerteilung erreichbaren Produkte die letzten körperlichen Teilchen sind, die isoliert existieren können, und in der Tat gibt es zahllose Objekte, bei denen die Inhomogenität unterhalb

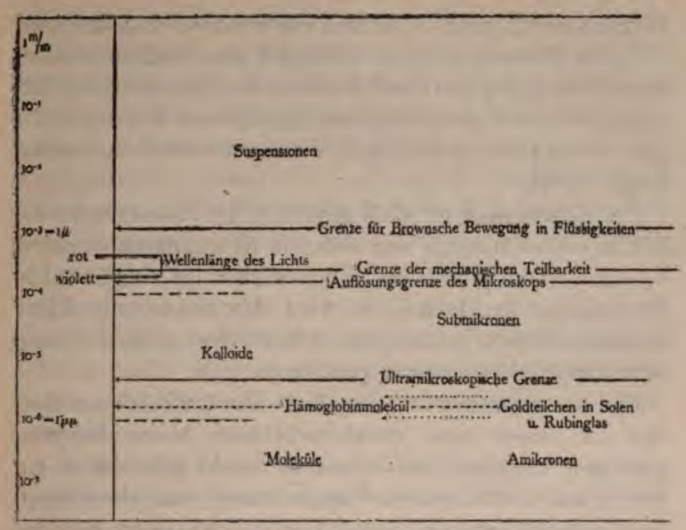


Fig. 3. **Maßstab für disperse Gebilde.**

von Dimensionen auftritt, wie sie den Wellenlängen des Lichtes entsprechen.

Es ist praktisch, für Teilchen, die sich dem Nachweis durch das Mikroskop entziehen, eine besondere Bezeichnung einzuführen und sie nach Zsigmondis Vorgang „Ultramikronen", d. h. kleine Teilchen jenseits der mikroskopischen Sichtbarkeit, zu nennen.

Der Beweis, daß Gebilde, die selbst für das Mikroskop homogen erscheinen, dennoch disperser Natur sind, läßt sich auf verschiedene Art erbringen.

Zerstreuungskegel. Zunächst können Teilchen, die unter dem Mikroskop nicht mehr objektähnlich abgebildet und sichtbar werden, ihre Anwesenheit doch noch durch ein optisches Phänomen verraten.

Ein Lichtstrahl, der bekanntlich auf seinem Wege durch einen durchsichtigen Körper nicht verfolgt werden kann, erleidet eine Reflexion oder Beugung, wenn er auf eine

Diskontinuität trifft. Fällt nun ein Strahl in ein von feinen Teilchen erfülltes Medium, so findet eine vielfach wiederholte Abbeugung statt und der Weg des Lichtes macht sich als ein diffuses Leuchten bemerkbar, das sich von der Stelle aus, wo das Licht eintritt, immer mehr verbreitert und einen Kegel bildet.

Die Zerstreuung ist ganz allgemein bei Substanzen, die sich in einem Medium von anderem Brechungsexponenten befinden. Sind jedoch die Teilchen klein im Vergleich zur Wellenlänge des Lichts, so wird das eintretende Licht noch obendrein in solches bestimmter Schwingungsrichtung verwandelt, d. h. es wird polarisiert.

Das Auftreten des Lichtkegels ist also ein Zeichen dafür, daß im Innern einer durchleuchtbaren Masse Inhomogenitäten bestehen, der intensive Strahl gibt daher ein Mittel, um überhaupt das Vorhandensein von sehr kleinen Trennungsflächen und damit von Teilchen sehr geringer Größe auf indirektem Wege zu erkennen. Darüber hinaus aber bildet der Nachweis, daß sein Licht polarisiert ist, ein Merkmal dafür, daß die Teilchen noch nicht die Dimensionen der Wellenlängen des gewöhnlichen Lichtes erreichen.

Tyndall, der die allgemeine Bedeutung der schon von Faraday beobachteten Erscheinung zuerst erkannte, stellte durch sie die Diskontinuität feinster Dampfnebel fest. Durch das Auftreten des Lichtkegels erscheint z. B. auch das klar durchsichtige Goldrubinglas als eine getrübte Masse und eine rote Goldlösung als eine von getrennten Teilchen erfüllte Flüssigkeit.

In diesen Fällen handelt es sich, wie sich weiter zeigen wird, teilweise noch um Teilchen von relativ großem Durchmesser; doch können selbst solche von der Größe des Stärkemoleküls, indem die Abbeugung sehr oft wiederholt wird, in ihrer Gesamtheit so viel Licht zerstreuen, daß der Kegel sichtbar wird. Ja nach Lord Rayleighs Theorie sind einige Teile des blauen Himmelslichts auf die

Abbeugung des Sonnenlichts an den Molekülen der atmosphärischen Gase oder wenigstens den „Knoten" zurückzuführen, die nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit in einer großen Gasmasse notwendig dadurch entstehen müssen, daß zeitweise viele Moleküle an einer Stelle zusammentreffen. Also selbst „homogene" Medien zeigen optisch ihre an den Molekülen beginnende Inhomogenität, wenn hinreichend dicke Schichten vom Licht durchlaufen werden.

Ultramikroskopie. Die Abbeugung des Lichts an kleinen Teilchen kann aber auch zur Beobachtung einzelner, mikroskopisch nicht mehr wahrnehmbarer Teilchen nutzbar gemacht werden; das geschieht im Ultramikroskop.

Das Prinzip dieses für die Erforschung der dispersen Systeme so überaus wichtig gewordenen Instrumentes, das der Wissenschaft von Siedentopf und Zsigmondi geschenkt worden ist, beruht auf der Beobachtung, daß enge, hellbeleuchtete Lichtspalten, selbst wenn sie weniger als $\frac{\lambda}{2}$ breit und daher im Mikroskop nicht mehr auflösbar sind, doch noch gesehen werden können, weil an ihren Rändern eine Beugung des Lichtes eintritt. Kleine Teilchen nun, welche helles Licht abbeugen, stellen gewissermaßen Bruchstücke solcher Lichtspalten dar. Fällt daher der Lichtbüschel einer intensiven Lichtquelle in ein von Ultramikronen getrübtes, wenn auch im durchgehenden Licht noch vollkommen klar erscheinendes Medium, so entstehen an allen Teilchen kleine Scheiben abgebeugten Lichtes, die ihrerseits vom Mikroskop erfaßt werden und damit die Ursache ihres Auftretens, die unsichtbaren Teilchen selbst, in das Gebiet der mikroskopischen Sichtbarkeit rücken.

Wenn man somit auch die Teilchen nicht in ihrer wirklichen Gestalt zu sehen bekommt, so entspricht doch

jedes unterscheidbare Scheibchen einem Teilchen und es ist möglich, ihre Größe annähernd zu bestimmen. Hierzu wird im mikroskopischen Gesichtsfeld mittels geeigneter Vorrichtungen ein Volumen v abgegrenzt, in dem die Zahl n der Teilchen durch Auszählung bestimmt wird. Die Zahl der Teilchen in der Volumeneinheit ist dann $\frac{n}{v}$; ist die Masse des zerteilten Stoffes in ihr m, ihre Dichte s, so ist die Masse des einzelnen Teilchens $\frac{m}{n} \cdot \frac{v}{s}$, und nimmt man in erster Annäherung an, daß die Teilchen würfelförmig und vollständig von Materie erfüllt sind, so ist die Kante eines solchen Würfels

$$l = \sqrt[3]{\frac{m}{n} \cdot \frac{v}{s}}.$$

Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß alle Teilchen gleich groß und sichtbar sind, während die Erfahrung lehrt, daß das nicht zutrifft; doch liefert die Berechnung immerhin eine obere Grenze für die Teilchengröße. —

Die Durchsuchung ultramikroskopischer Systeme hat gezeigt, daß sich die Teilchengrößen, wie es von vornherein plausibel erscheint, bis zu den molekularen Dimensionen abstufen, und es ist von besonderem Interesse, daß das Ultramikroskop fast bis in das Gebiet der Moleküle hineinzuschauen gestattet, also ein sehr großes Gebiet bestreicht.

Man bezeichnet Teilchen, die sich ultramikroskopisch sichtbar machen lassen, als „Submikronen" und unterscheidet sie innerhalb der Ultramikronen von „Amikronen", die auch im Ultramikroskop nicht mehr erscheinen. Zu den kleinsten gemessenen Submikronen gehören die Goldteilchen im Rubinglas, die, um sichtbar zu werden, keinen größeren Durchmesser als 6 $\mu\mu$ zu haben brauchen; für gewisse amikroskopische Goldkeime führt die Berechnung zu Lineardimensionen zwischen

1,7 bis 5 $\mu\mu$, d. h. zu Größenverhältnissen, die denen der Moleküle nahekommen, da z. B. der Durchmesser des Hämoglobinmoleküles oben mit 2,3 bis 2,5 $\mu\mu$ angegeben werden konnte.

An der entgegengesetzten Grenze des submikroskopischen Gebietes stehen etwa die Kaseintröpfchen der Milch und die Teilchen gewisser durchsichtiger Metallhäute, die mit Lineardimensionen von 150 bis 200 $\mu\mu$ mikroskopisch noch nicht trennbar sind.

Ultrafiltration. Außer auf optischem Wege ist die Ermittlung ultramikroskopischer Teilchengrößen nach dem allgemeinen Prinzip, das bei der gewöhnlichen Filtration zur Anwendung kommt, möglich. Diese Methode wird speziell bei Flüssigkeiten, in denen ein fester Stoff fein verteilt ist, anwendbar und beruht im wesentlichen darauf, daß durch eine systematische Verringerung der Porenweite die gerade noch durchgehenden oder zurückgehaltenen Teilchen gesondert werden, doch soll erst bei den Systemen, für die sie in Betracht kommt, das Nähere darüber gesagt werden. Das Resultat auch dieser Methode ist kein anderes als es durch die optische Untersuchung gewonnen wird, und führt zu dem allgemeinen Ergebnis, daß sich ein stetiger Übergang über alle möglichen Abstufungen in der Größe von den mikroskopisch wahrnehmbaren körperlichen Teilchen bis hin zu den Molekülen vollzieht.

Neben und vielleicht vor der Frage, wie Teilchen im ultramikroskopischen Gebiet nachzuweisen und zu bestimmen sind, steht die Frage, wie eine Zerteilung von solchem Grade erreicht wird, Ultramikronen also beschafft werden können. Man kann zweifeln, ob es möglich ist, ohne Zuhilfenahme von Molekularkräften durch Zerteilung gröberer Körper bis zu diesen geringen Dimensionen körperlicher Gebilde vorzudringen. Sicher aber ist, daß das Gebiet von der anderen Seite her erreichbar ist,

und wir betrachten daher später die dispersen Gebilde auf Grund ihrer Entstehung durch Verdichtung molekular zerteilter Materie. An dieser Stelle soll vorerst nur eine allgemeine Einteilung ihrer verschiedenen Arten vorgenommen werden.

5. Einteilung der dispersen Systeme.

Früher wurde schon betont, daß disperse Systeme in erster Linie heterogene Systeme sind, und es hilft mit zum Verständnis, wenn man sie als „mikroheterogene" Systeme bezeichnet.

Heterogene Systeme im allgemeinen sind, wie wir sahen, dadurch gekennzeichnet, daß in ihnen zwei mechanisch trennbare Phasen miteinander in Wechselwirkung treten. Es ist daher möglich, daß ein heterogenes System gebildet wird:

von einem Gas in Berührung mit einer Flüssigkeit,
von einem Gas und einem festen Körper,
von einer Flüssigkeit und einem festen Körper,
und schließlich von zwei nicht vollkommen mischbaren Flüssigkeiten.

Die Phasen sind durch Grenzflächen voneinander getrennt, die entweder unter dem Einfluß der Schwere eben sind, oder durch die Form des Gefäßes oder der am System beteiligten festen Körper bestimmt werden. Die Grenzflächen beeinflussen im allgemeinen nicht die Eigenschaften des Systems; sie pflegen nicht sehr groß im Verhältnis zum Volumen der Phasen zu sein und sind meist nur als Ort, durch den der wechselseitige Austausch der Moleküle zwischen den Phasen stattfindet, von Bedeutung.

Zum Wesen „mikroheterogener" Systeme gehört es ebenfalls, daß zwei verschiedene Phasen in ihnen vereinigt sind; aber von diesen Phasen wird eine durch einen Stoff in feiner Zerteilung gebildet. Es ist etwa das feste Material einer Aufschlämmung, oder der Ruß eines

Rauches usw., und dieser eine Stoff befindet sich als „disperse Phase" inmitten der anderen Phase, der Flüssigkeit oder des Gases, die das Medium oder, wie dieses häufig genannt wird, das „Dispersionsmittel" abgibt; eine namentlich bei englischen Autoren übliche Bezeichnungsweise, die von „innerer" und „äußerer" Phase spricht, läßt den Unterschied besonders anschaulich hervortreten.

Man kann bisweilen zweifelhaft sein, welches in einem dispersen System die äußere, welches die innere Phase ist. In ganz ähnlicher Weise ist ja bei Lösungen der Begriff des Lösungsmittels relativ, da eine Lösung eben eine Mischung ist. Wie aber die Formart des Stoffes, der als Lösungsmittel angesehen wird, hervorstechende Eigenschaften der Lösung bestimmt, indem wir durch sie gasförmige, flüssige oder feste Lösungen erhalten, so bestimmt auch die Natur der „äußeren" Phase den ganzen Eindruck und wesentliche Eigentümlichkeiten der dispersen Gebilde, und es ist danach zweckmäßig, Systeme mit gasförmigem, flüssigem oder festem Medium als Hauptklassen disperser Gebilde zu unterscheiden. —

Mit der mikroheterogenen Beschaffenheit ist eine besondere Entwicklung der Grenzfläche, die die Phasen trennt, nach Art und Ausdehnung verbunden. In den gewöhnlichen makroheterogenen Systemen verläuft die Trennungsfläche zwischen den beiden Teilen für jede Phase gleichartig und kontinuierlich; man braucht sich nur die Grenze zwischen zwei übereinandergelagerten Flüssigkeiten zu vergegenwärtigen. Bei dem dispersen System ist die Oberfläche der „inneren" Phase als Ganzes unzähligemal unterbrochen, denn jedes getrennte Teilchen hat seine in sich abgeschlossene konvexe Oberfläche. Die ihr parallel laufenden Grenzflächen des Mediums gegen die Teilchen aber erscheinen, als konkave Teile der Oberfläche einer in sich zusammenhängenden Masse, ungetrennt.

Mitunter freilich bekommt auch die disperse Phase eine zusammenhängende Oberfläche. Das tritt ein, wenn die Teilchen der inneren Phase sich zu berühren beginnen. Dann kann es kommen, daß sie allein als etwas Besonderes in die Erscheinung tritt, und die äußere Phase für den Gesamtcharakter des Systems mehr oder minder bedeutungslos wird. Es entstehen dann Strukturen, die sehr oft das Wesentliche namentlich in den natürlichen Erscheinungsformen der Stoffe ausmachen; aber auch in diesen Fällen erscheint als weitere Eigentümlichkeit der Grenzflächen in mikroheterogenen Systemen die beträchtliche Größenentwicklung. Dies gilt schon, wenn man die Ausdehnung der Oberfläche absolut betrachtet, und vielleicht noch mehr, wenn das Verhältnis der Oberfläche zur Masse der dispersen Materie oder zum Raum auf den sie verteilt ist, ins Auge gefaßt wird. Wählt man das letzte, so erhält man in der „spezifischen Oberfläche" als dem Verhältnis von Oberfläche des dispersen Teils zu seinem Volumen einen Begriff, der sich für manche Betrachtungen als vorteilhaft erweist.

Das bezeichnendste Merkmal disperser Systeme ist aber das, daß eine gegebene Masse sich nicht auf einen großen Raum verteilt wie beim Maximalvolumen im gasförmigen und gelösten Zustand, sondern daß sie in sehr viele einzelne Teile zerlegt ist, während der Raum verhältnismäßig gering sein kann. Die Zahl der Teilchen der zerteilten Phase, in Beziehung gebracht zu ihrem Volumen, charakterisiert vor allem den Zerteilungsgrad.

Recht übersichtlich treten die eigenartigen Verhältnisse, die durch Zerteilung entstehen, hervor, wenn man mit Wo. Ostwald verfolgt, wie bei fortschreitender dezimaler Teilung eines Würfels mit der Längeneinheit als Kante die Zahl der Einzelteilchen, und die Gesamtoberfläche in der Volumeneinheit sich ändern.

Dezimale Teilung eines Würfels.

Seitenlänge eines Würfels	Anzahl der Würfel	Gesamtoberfläche
1 mm	1	6 mm^2
$1 \cdot 10^{-1}$	10^3	$6 \cdot 10^2$
$1 \cdot 10^{-2}$	10^6	$6 \cdot 10^4$
$1 \cdot 10^{-3}$ ($1\ \mu$)	10^9	$6 \cdot 10^6$
$1 \cdot 10^{-4}$	10^{12}	$6 \cdot 10^8$
$1 \cdot 10^{-5}$	10^{15}	$6 \cdot 10^{10}$
$1 \cdot 10^{-6}$ ($1\ \mu\mu$)	10^{18}	$6 \cdot 10^{12}$
$1 \cdot 10^{-7}$	10^{21}	$6 \cdot 10^{14}$

Man sieht hier, daß mit der Zerlegung vor allem die Anzahl der Teilchen außerordentlich wächst, daß aber auch die Gesamtoberfläche beträchtlich zunimmt.

Danach ist es nicht zu verwundern, daß das gesamte Verhalten disperser Systeme durch Wirkungen, die von Oberflächen ausgehen oder sich gegen solche richten, stark beeinflußt wird. Die Grenzflächenkräfte übernehmen eine bedeutsame Rolle in den Erscheinungen und Vorgängen, die sich an den dispersen Zustand knüpfen, und es müssen daher einige allgemeine Angaben über sie vorausgeschickt werden.

Sechste Vorlesung.

Grenzflächenerscheinungen.

Die Erscheinungen, die an Grenzflächen auftreten können, richten sich zu einem Teil nach der Natur der Phasen, die durch sie getrennt werden, und wie unter den heterogenen Systeme selbst, hat man daher unter ihnen die Fälle, die durch die möglichen Kombinationen von Gasförmigem, Flüssigem und Festem entstehen, zu unterscheiden. Sie sind aber am ausgeprägtesten, wenn eine Flüssigkeitsoberfläche an den Gasraum grenzt, wobei zunächst an den Fall, in dem das angrenzende Gas der Dampf der Flüssigkeit ist, gedacht werden soll.

1. Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten.

Unter den allgemeinen Eigentümlichkeiten von Flüssigkeiten war anzuführen, daß sie Kugelgestalt annehmen, sobald sie der Wirkung der Schwere entzogen werden. Wasser, das in den Luftraum geschleudert wird, formt sich zu runden Tröpfchen, und der Öltropfen in Plateaus berühmtem Versuch schwebt als Kugel in der gleich schweren Flüssigkeit. Da die Kugel dasjenige Gebilde ist, bei dem das Verhältnis von Oberfläche zu Rauminhalt ein Minimum erreicht, so besitzen die Flüssigkeiten offenbar eine Tendenz zur Oberflächenverkleinerung, die auf die Oberflächenspannung zurückzuführen ist. Unter ihrer Wirkung zeigen sie ein Verhalten ähnlich etwa dem einer mit Flüssigkeit gefüllten elastischen Blase, und einen vielleicht noch anschaulicheren Begriff von dem Vorhandensein, der Wirkungsweise und dem physikalischen Charakter einer Oberflächenspannung erhält man durch ein zuerst von Dupré benutztes Modell, an dem auch Maxwell grundlegende Betrachtungen über diese Kraft angestellt hat.

Man betrachte einen rechteckigen, unten offenen Rahmen, in dem ein leichtes Stäbchen verschiebbar gleitet. Wird die Vorrichtung in Seifenwasser getaucht, so setzt sich zwischen den Rändern des Rahmens und dem verschiebbaren Bügel ein wenig Flüssigkeit an, die durch vorsichtiges Auseinanderziehen der beiden Teile zu einer dünnen Haut mit zwei freien Oberflächen ausgedehnt werden kann. Die Vergrößerung dieser Flüssigkeitsflächen erfordert eine Arbeitsleistung, ihre Verringerung verläuft infolgedessen von selbst, und tatsächlich wird man beobachten, daß die Lamelle beim Nachlassen des Zugs sich verkleinert und den beweglichen Bügel nach oben hebt, also Arbeit leistet.

Messung der Oberflächenspannung. Mit der

Möglichkeit, die Oberflächenspannung, so wie es hier geschah, durch eine zweite Kraft zu kompensieren, ist auch der Weg gegeben, sie zu messen. Besonders einfach erweist sich hierfür die Methode der kapillaren Steighöhe, deren Grundlage auch für andere Vorgänge wichtig ist. Das Streben nach der kleinsten Oberfläche tritt am deutlichsten bei dem freiwilligen Aufstieg von Flüssigkeiten in Haarröhrchen zutage, weswegen viele der hierher gehörigen Erscheinungen überhaupt schlechthin als Kapillaritätswirkungen bezeichnet werden. Die Benetzung des Innern einer in eine Flüssigkeit tauchenden Kapillare bedeutet die Vergrößerung der freien Flüssigkeitsoberfläche, die sich zu verkleinern sucht, indem sie Flüssigkeitsmasse nach oben zieht, denn je weiter die Flüssigkeit aufsteigt, desto mehr verliert sie an freier Oberfläche. Je größer die Oberflächenspannung ist, desto höher wird natürlich unter sonst gleichen Umständen die Flüssigkeit in der Kapillare gehoben und die Steighöhe wird dadurch zum unmittelbaren Maß für sie. Von dem Material der Kapillarwand ist die Wirkung unabhängig, sobald wirklich Benetzung stattfindet, dagegen ist der Durchmesser der Kapillare von bestimmendem Einfluß.

Durch Aufstieg um die Höhe h ist der Flüssigkeitsoberfläche auf der Wand der Kapillare vom Durchmesser r Gelegenheit gegeben, sich um $2\pi r h \cdot \gamma$ zu vermindern, wenn γ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit ist.

Es tritt Gleichgewicht ein, wenn von der Flüssigkeit mit der Dichte s eine Säule vom Gewicht $r^2\pi \cdot h \cdot s$ um h gehoben worden ist, also

$$r^2 \pi h^2 s = 2\pi r h \gamma$$

wird. Damit ergibt sich die Oberflächenspannung

$$\gamma = {}^1/_2 r h s.$$

Mit steigender Temperatur nimmt die Oberflächenspannung ab, da sie ja bei dem kritischen Punkte, wo die

Trennungsfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf verschwindet, Null werden muß, sie wächst also mit sinkender Temperatur.

Dampfdruck und Oberflächenspannung kleiner Tropfen. Von ihren übrigen Beziehungen soll hier nur diejenige zum Dampfdruck disperser Teile einer Flüssigkeit etwas genauer erörtert werden. Zerstreute kleine Tropfen stellen keine stabile Erscheinungsform einer Flüssigkeit dar, sondern der in viele Tröpfchen zerteilten Flüssigkeitsmasse wohnt das Bestreben inne, die Oberfläche durch Bildung eines einzigen großen Tropfens zu verkleinern. Dies geschieht, sobald die Tröpfchen sich berühren, durch Zusammenfließen; wenn sie aber getrennt gehalten werden, auf dem Umwege über den Dampfzustand, und man kann sich leicht vergewissern, daß ein sehr feiner und dichter Flüssigkeitsbeschlag, auf Glas in ein evakuiertes Gefäß gebracht, sich alsbald in einzelne große Tropfen verwandelt. Wie nämlich W. Thomson auch theoretisch begründet hat, ist der Dampfdruck konvexer Flüssigkeitsoberflächen größer als der ebener, und daher haben kleine Tropfen mit stärkerer Krümmung einen höheren Dampfdruck als große, bei denen die Flächen weniger gekrümmt sind. Da mit dem Dampfdruck der Flüssigkeit die Siede- und Erstarrungstemperaturen in Zusammenhang stehen, müssen kleine Tropfen auch einen höheren Gefrierpunkt und niedrigeren Siedepunkt haben als große.

Oberflächenspannung von Lösungen. Neue, wichtige Erscheinungen treten auf, sobald in der Flüssigkeit ein zweiter Stoff gelöst ist. Die Erfahrung lehrt, daß die Oberflächenspannung durch sehr kleine Mengen fremder Stoffe verändert wird. Bekannt ist beispielsweise, daß man nur den Finger für einen Augenblick in reines Wasser zu tauchen braucht, um durch die nie fehlenden Fettsubstanzen der Haut die Oberflächen-

spannung stark zu vermindern. In anderen Fällen rufen gelöste Stoffe eine Erhöhung der Oberflächenspannung hervor.

Die Ursache dieser Erscheinungen ist, daß eine Lösung in der Oberflächenschicht eine andere Konzentration hat als im Innern. Aus Überlegungen, die zuerst Willard Gibbs angestellt hat, geht hervor, daß immer, wenn durch die Auflösung einer Substanz die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit verändert wird, die Verteilung des gelösten Stoffes nicht gleichmäßig sein kann, und zwar läßt sich theoretisch herleiten und experimentell beweisen, daß die Konzentration eines Stoffes, der die Oberflächenspannung seines Lösungsmittels vermehrt, in einer sehr dünnen Schicht unmittelbar an der Grenzfläche geringer ist als in der übrigen Masse; wenn der gelöste Stoff aber die Oberflächenspannung vermindert, so wird er in der Grenzflächenschicht angereichert. Man sagt auch, daß im ersten Falle an der Grenzfläche eine „negative" Adsorption, im zweiten eine „positive" stattfindet.

Hiermit hängt zusammen, daß die Oberflächenspannung einer nicht einheitlichen Flüssigkeit nicht sofort bei der Bildung der Oberfläche ihren endgültigen Wert erreicht. Vielmehr bildet sich zunächst ein labiler Zustand aus, der durch eine veränderliche Oberflächenspannung charakterisiert ist und einem Gleichgewicht zustrebt. Äußerlich ähnlich chemischen Gleichgewichten, und im Gegensatz zu der schnellen Einstellung elastischer Gleichgewichte, wird dieser Zustand nur langsam erreicht. Erst wenn die Konzentrationsverschiebung in der Lösung eingetreten, mit anderen Worten, die Adsorption des gelösten Stoffes durch die Grenzflächenschicht vollendet ist, stellt sich eine dauernde Spannung ein.

Frisch hergestellte Oberflächen haben daher eine andere Konzentration als solche, die Zeit gehabt haben, ihren

endgültigen Zustand aufzusuchen; die Oberflächen altern, indem sie ihre Konzentration ändern, und die Konzentrationsänderung selbst kann ein Maß abgeben für die Schnelligkeit des Alterns. Dies ist ganz besonders von Bedeutung wegen der Verbindung, die von der Oberflächenspannung zum Dampfdruck und, wie sich später zeigen wird, auch zu der Löslichkeit führt. Beide Größen aber beeinflussen sowohl das Gleichgewicht chemischer Vorgänge als auch die Reaktionsgeschwindigkeit; denn von Dampfdruck und Löslichkeit hängt die Konzentration ab, mit der ein fester Stoff sich an chemischen Vorgängen beteiligt. Indem wir das Altern von Grenzflächenschichten feststellen, legen wir daher den Finger auf eine Stelle, von der zeitliche Änderungen in Systemen mit gleichbleibenden, äußeren Bedingungen ausgehen, und es ist nicht nur eine gefällige Metapher, wenn vom „Altern" geredet wird, sondern die hier berührten Beziehungen sind tatsächlich die Ursache vieler wirklicher Alterungserscheinungen des Organismus.

Faßt man die Richtung ins Auge, in der die Oberflächenspannung beeinflußt wird, so besteht ein wichtiger Unterschied hinsichtlich der Mengen fremder Stoffe, die nötig sind, um eine Änderung in bestimmtem Sinne herbeizuführen. Es ergibt sich nämlich, daß kleine Mengen eines gelösten Stoffes die schließliche Oberflächenspannung einer Flüssigkeit wohl stark erniedrigen, nicht aber stark erhöhen können.

Die Verhältnisse werden durch folgende Betrachtung verständlich. Wenn in einem Flüssigkeitsquantum die Menge c eines fremden Stoffes gelöst ist, so wird der Bruchteil von c, der etwa aus der Oberflächenschicht nach dem Innern gezogen werden kann, immer klein sein gegen c selbst, sogar dann, wenn die „negative" Adsorption vollständig ist, d. h. die Grenzflächenschicht gänzlich vom Gelösten befreit und reines Lösungsmittel wird; die Ober-

flächenspannung wird daher in diesem Falle durch den gelösten Stoff nur wenig beeinflußt sein Wird dagegen der gelöste Stoff in der Grenzflächenschicht angereichert, so kann unter Umständen der gesamte Fremdstoff in sie übergehen, und die Wirkung der Menge c wird dann eine ungleich größere sein. Da nun bei negativer Adsorption die Oberflächenspannung durch den gelösten Stoff erhöht, bei Anreicherung in der Grenzschicht vermindert wird, so folgt, daß durch die kleine Menge c der Aufstieg in der Kapillare im ersteren Fall wenig gesteigert, im letzteren unter Umständen stark verringert wird.

Unter diesem Gesichtspunkt kann man, einer schon früh vorgenommenen Unterscheidung folgend, die Stoffe für manche Zwecke vorteilhaft in „oberflächenaktive" und „oberflächeninaktive" einteilen. Dies soll besagen, daß viele Stoffe die Oberflächenspannung beeinflussen, und zwar mitunter sehr stark beeinflussen, andere dagegen wirkungslos sind. Die Einteilung erfaßt, wie viele ähnliche Klassifikationen, nur extreme Fälle. Bei den aktiven Stoffen handelt es sich zumeist um solche, die von der Grenzflächenschicht reichlicher aufgenommen werden als von den übrigen Teilen der Lösung und daher in kleinen Mengen eine starke Erniedrigung der Oberflächenspannung verursachen; es gehören z. B. für Wasser als Lösungsmittel viele Alkohole, Aldehyde, Fettsäuren, Ester in diese Klasse. Die inaktiven, zu denen — ebenfalls für Wasser als lösende Flüssigkeit — die meisten Salze, weiter Zucker und ähnliche Substanzen zu zählen sind, werden der Grenzflächenschicht entzogen und können in kleinen Mengen nach den obigen Ausführungen höchstens eine kleine Erhöhung der Oberflächenspannung veranlassen.

Die Konzentrationsvermehrung in der Grenzschicht äußert sich unter Umständen in unmittelbar wahrnehmbaren Erscheinungen.

So zeigen die freien Flächen mancher Flüssigkeiten eine Oberflächenzähigkeit, die an Lösungen gewisser Farbstoffe, wie Fuchsin und Methylviolett, oder von Peptonen usw. leicht zu beobachten ist. Korkstückchen, die auf solchen schwimmen, schnellen, wenn sie ein wenig aus ihrer Lage gebracht werden, unter einer elastischen Kraft zurück, und an einer in der Oberfläche schwingenden Platte greift eine Scherung an, die die Schwingungen dämpft und sogar dienen kann, die Oberflächenzähigkeit messend zu verfolgen. Auch hierbei macht sich bemerkbar, daß die Grenzschicht erst allmählich ihre endgültige Beschaffenheit erreicht, denn die Erscheinung beruht darauf, daß ein „oberflächenaktiver" Stoff in der Grenzschicht angereichert wird, der die gegenseitige Verschiebbarkeit ihrer Teile vermindert, und der Übertritt aus dem Lösungsinneren in die Grenzfläche kommt erst mit der Zeit zu seinem Ende.

Die Anreicherung der Oberfläche an gelöstem Stoff kann sogar bis zu seiner Ausscheidung oder zu stofflichen Umwandlungen, die ihrerseits die Ausscheidung nach sich ziehen, führen. Die Rahmbildung auf der Milch ist ein Vorgang, der auf der Übersättigung der Grenzfläche an schwer löslichem Stoff beruht, und es leuchtet ein, daß man, wie es bei der Milch in der Operation des Abrahmens geschieht, einen oberflächenaktiven Stoff durch wiederholtes Abstreifen der Oberflächenschicht allmählich aus einer Flüssigkeit entfernen kann.

Vielfach kommen auch stoffliche Umwandlungen auf Grund einer Verschiebung chemischer Gleichgewichte infolge der Konzentrationsvermehrung in der Grenzfläche zustande. Um das begreiflich zu finden, denke man sich etwa eine gelöste Molekülgattung, die durch Polymerisation die Moleküle A_2 in umkehrbarer Weise liefert und in der Lösung daher zu dem chemischen Gleichgewicht $A_1 + A_1 \rightleftarrows A_2$ führt. Die Anhäufung von Molekülen A_1

in der Grenzschicht veranlaßt nach dem Gesetz der Massenwirkung einen Vorgang im Sinne des von links nach rechts gerichteten Pfeils, und da polymere Produkte schwerer löslich zu sein pflegen, als die von einfacherer Zusammensetzung, kann es auf diesem Wege zu einer Ausscheidung kommen. Aus demselben Grunde reagieren ein andermal in der Grenzflächenschicht zwei verschiedene Moleküle unter Bildung eines dritten, vielleicht schwer löslichen, während sie in den übrigen Teilen der Flüssigkeit zu verdünnt sind, um aufeinander wirken zu können; oder es wird eine Reaktion dadurch zum Fortschreiten gebracht, daß ein Bestandteil aus dem Innern in die Oberfläche gebracht wird. So ist von den Komponenten, die in der Reaktionsgleichung der hydrolytischen Spaltung eines fettsauren Salzes

$$AcNa + H_2O \rightleftarrows AcH + NaOH$$

auftreten, das Salz selbst nicht oberflächenaktiv, wohl aber die entstehende Säure; ihre Entfernung aus dem Gleichgewicht in der Lösung vervollständigt daher die Hydrolyse.

Schaumbildung. Durch solcherlei Vorgänge wird vielfach das Material für die Bildung natürlicher fester und halbfester Strukturen in Organismen beschafft. Auf derselben Grundlage beruht auch die Entstehung haltbarer Schäume, denn diese ist, wie Lord Rayleigh schon vor langem erkannt hat, an die Bedingung geknüpft, daß aus dem Innern der Flüssigkeit Stoff an die Oberfläche gelangt, so daß Schaumbildung überhaupt nur bei Lösungen zu erwarten ist.

Zwar kann ein Schaum auch durch Zerteilung von Gas in einer reinen Flüssigkeit erzeugt werden. Aber ein derartiger, aus kleinen Bläschen bestehender Schaum ist als physikalischer Zustand sehr unbeständig und als Erscheinungsform von geringerem Interesse.

Ein haltbarer Schaum ist durch das Auftreten großer und beständiger Flüssigkeitslamellen gekennzeichnet. Die Bildung solcher aber entspricht einer über das normale Maß hinausgehenden Oberflächenvergrößerung und ist daher nur bei einer Flüssigkeit von kleiner Oberflächenspannung zu erwarten. Außerdem muß die Flüssigkeit eine möglichst geringe Verschiebbarkeit besitzen und darf selbstverständlich nicht allzu flüchtig sein. Diese Eigenschaften pflegen bei einer reinen Flüssigkeit nicht vereinigt vorzukommen; wohl aber können Lösungen von Stoffen, die die Oberflächenspannung vermindern, die Anforderungen erfüllen. Die gelösten Stoffe reichern sich in der Oberflächenschicht an und machen diese zäh und sogar fest, wie man es bei Lösungen von Seifen, Eiweißstoffen, manchen Farbstoffen fühlen oder sehen kann. Sie geben dadurch den Schaumlamellen die nötige Widerstandskraft gegen Verschiebungen, und in der Tat sind ja die genannten Lösungen als gute Schaumbilder bekannt.

Wir werden sehen, daß in dieser Beziehung Stoffe, die sich in einem Zustand gröberer Zerteilung in einer Flüssigkeit befinden, sich den molekular gelösten ähnlich verhalten, und schon hier sei auf einen lehrreichen Fall aufmerksam gemacht, bei dem es sich zum Teil um eine Flüssigkeit mit kolloidgelösten Fremdstoffen handelt. Bei der Bereitung und Beurteilung des Bieres spielt die „Schaumhaltigkeit", die Fähigkeit, einen guten und beständigen Schaum zu geben, eine Rolle. Mit ihr pflegt eine andere Eigenschaft, die als „Vollmundigkeit" bezeichnet wird, gleichzeitig aufzutreten. Der Kenner versteht hierunter die ausgeprägte Geschmackswirkung bestimmter Stoffe, die in einem Schluck deutlicher zum Vorschein kommt, als man nach ihrer Konzentration in der Flüssigkeit erwarten sollte. Der Zusammenhang ist nach den vorhergehenden Ausführungen verständlich:

Die geschmackbestimmenden Stoffe sind oberflächenaktiv; sie ermöglichen, indem sie die Oberflächenspannung herabsetzen, die Schaumbildung; dabei reichern sie sich auf der Oberfläche an und kommen dadurch in größerer Konzentration, als ihrem Gehalt im Biere entspricht, mit den die Geschmacksempfindung vermittelnden Organen in Berührung. Daß die Wirkung hier von kolloidgelösten Stoffen ausgeht, tut für das Wesen der Erscheinung nichts zur Sache, und so führt gerade dieses Beispiel die besondere Beschaffenheit der Grenzflächen von Flüssigkeiten recht sinnenfällig vor Augen.

2. Grenzflächenwirkungen fester Körper.

Oberflächenspannung an festen Körpern. Wird der Dampf eines Stoffes, der sich nicht als Flüssigkeit, sondern als fester Körper verdichtet, auf einer abgekühlten Wand niedergeschlagen, so zeigt sich das gleiche Verhalten wie bei Flüssigkeitstropfen: Trotz gleicher Temperatur wachsen kleine Kristalle und Körner auf Kosten noch kleinerer, indem diese vermöge ihres größeren Dampfdruckes reichlicher verdampfen als jene. Da bei den Flüssigkeitstropfen der verschiedene Dampfdruck auf die mit der Tropfengröße und Krümmung wechselnde Oberflächenspannung zurückführbar war, muß auch bei den festen Teilchen die Ursache der Erscheinung in eine die Dampfbildungstendenz beeinflussende Oberflächenspannung verlegt werden.

Auch andere Tatsachen sprechen für die Existenz einer solchen Spannung an den Grenzflächen zwischen der festen und der gasförmigen Phase.

Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten nimmt mit abnehmender Temperatur zu, und anderseits vollzieht sich ein kontinuierlicher Übergang zum amorph-festen Zustand, der, wie wir sahen, dem einer Flüssigkeit

bei sehr tiefer Temperatur entspricht. Es ist daher bei ihm sogar eine Zunahme der Oberflächenspannung gegenüber der Flüssigkeit wahrscheinlich, und es ist auch nicht anzunehmen, daß die Oberflächenspannung bei kristallinen Körpern verschwindet, sondern man muß im Gegenteil erwarten, daß sie größer ist als an demselben Stoff in flüssiger Form, da die kristallische ja durch Abkühlung entsteht.

Oberflächenspannung und Dampfdruck. Die Betätigung der Grenzflächenspannung wird beim amorphen festen Körper durch die große innere Reibung, beim kristallinen durch die richtenden Kräfte der Kristallbildung verhindert oder wenigstens modifiziert. Es gehen daher für den festen Körper keine so unmittelbar beobachtbaren formbestimmenden Wirkungen von ihr aus, doch äußert sie sich in mancherlei Erscheinungen, die mit dem Dampfdruck zusammenhängen. Dem höheren Dampfdruck kleiner fester Teilchen entspricht eine leichtere Schmelzbarkeit, da wir ja wissen, daß der Schmelzpunkt dort liegt, wo die Dampfdruckkurve des festen Stoffes die der Schmelze erreicht, und das für Teile mit höherem Dampfdruck bei einer tieferen Temperatur geschieht.

Dem höheren Dampfdruck geht auch die größere Löslichkeit parallel, wie nicht nur direkt aus Konzentrationsbestimmungen an gesättigten Lösungen erschlossen, sondern auch indirekt daran erkannt werden kann, daß feinpulverige Niederschläge sich bei Gegenwart des Lösungsmittels geradeso in grobkristallinische umwandeln, wie kleine Tröpfchen in größere übergehen. Dies Verhalten beruht darauf, daß an der Trennungsfläche zwischen dem Festen und dem Flüssigen eine Grenzflächenspannung existiert, die wiederum an konvexen Flächen einen höheren Betrag als an ebenen erreicht. Wie aber der größeren Oberflächenspannung die höhere Dampftension

entspricht, so weisen hier die stärker gekrümmten, d. h. kleineren Teilchen den größeren Lösungsdruck und damit die größere Löslichkeit auf. Eine Lösung ist deswegen für die grobkörnigen Teile ihres Bodenkörpers eher übersättigt als für die feinen; die an ersteren gesättigte Flüssigkeit kann daher noch weitere Mengen von letzteren aufnehmen, gibt aber dafür an die groben Teilchen von geringem Lösungsdruck Material ab, bis die Größe und damit der Lösungsdruck aller Teilchen gleich geworden und das Gleichgewicht erreicht ist.

Oberflächenspannung und chemisches Gleichgewicht. Auf diesem Wege gewinnt die Grenzflächenspannung unter Umständen sogar wieder auf das chemische Gleichgewicht Einfluß, denn Dampfdruck und Löslichkeit bestimmen die Konzentration, mit der sich feste Stoffe an einem chemischen Vorgang beteiligen, der in der angrenzenden homogenen Phase, sei es Gasraum oder Flüssigkeit oder Lösung, verläuft, und gehen daher in den Ausdruck für das Gleichgewicht nach dem Gesetz der Massenwirkung ein. Da auch die Schnelligkeit des Verlaufs eines Vorgangs von der Konzentration abhängt, beeinflussen sie auch diese. Die allmähliche Abnahme aber, die beide Größen bei gleichbleibender Temperatur infolge einer Teilchenvergrößerung erfahren können, verursacht einerseits eine zeitliche Verschiebung des Gleichgewichts, anderseits eine zeitliche Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit und ruft damit Erscheinungen hervor, die man als Altern fester Körper ansehen muß.

Für jede dieser beiden Äußerungen sei ein lehrreiches Beispiel angeführt.

Festes Nickelmetall reagiert in feiner Zerteilung mit Kohlenoxydgas unter Bildung des ebenfalls gasförmigen Kohlenoxydnickels, das rückwärts in Nickel- und Kohlenoxyd spaltbar ist. Bei bestimmter Temperatur stellt sich

ein Gleichgewicht zwischen den Komponenten nach der Gleichung

$$Ni + 4\,CO \rightleftarrows Ni(CO)_4$$

ein, für welche das Massenwirkungsgesetz die Beziehung

$$\frac{p_{Ni} \cdot p^4_{CO}}{p_{Ni(CO)_4}} = \text{konst.}$$

liefert, wenn die gekennzeichneten p die den Konzentrationen des einzelnen Bestandteiles im Gasraum proportionalen Gasdrucke bedeuten. Der Dampfdruck des Nickels ist minimal und nicht meßbar; aber er ist vorhanden und in der Weise von der Art der Zerteilung abhängig, daß er wächst, wenn die Teilchen feiner werden. Die Konzentration, mit der das Metall sich an der Reaktion beteiligt, variiert also mit dem Verteilungszustande, und im Zahlenwert der Gleichgewichtskonstante findet das seinen deutlichen Ausdruck, so daß hier im Prinzip eine Methode gegeben ist, den Feinheitsgrad schwer flüchtiger zerteilter Substanzen indirekt auf Grund ihres Dampfdruckes zu vergleichen.

Das zweite Beispiel hat auch praktisches Interesse.

Bei der Herstellung von Bromsilbertrockenplatten wird durch Einwirkung von Kaliumbromid auf eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat in Gelatine zunächst ein äußerst feinkörniger Niederschlag des schwer löslichen Bromsilbers erhalten, der wenig lichtempfindlich ist. In Berührung mit der Ammoniakflüssigkeit geht aber alsbald eine Kornvergrößerung vor sich, durch welche die Lichtempfindlichkeit wesentlich gesteigert wird. Der Prozeß wird als das „Reifen" des Bromsilbers bezeichnet, und beruht darauf, daß das Bromsilber in Form einer Ammoniakverbindung, die wieder rückwärts unter Bildung von Bromsilber gespalten werden kann, in Lösung geht. Infolgedessen besteht in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen Bromsilber, Ammoniak und der Brom-

silberammoniakverbindung, das bei gegebener Ammoniakkonzentration von der gelösten Bromsilbermenge bestimmt wird. Da die feineren Teilchen löslicher sind als die groben, gehen sie reichlicher in die Verbindung über, während durch die Spaltung die Übersättigung zuerst für die schwerer löslichen groben Partikel aufgehoben wird. So kommt es, daß auf dem Umwege über eine dissoziierbare Verbindung eine Umwandlung erfolgt, die durch folgendes Schema darstellbar ist:

Lösung:	$AgBr + xNH_3 \rightarrow AgBr(NH_3)_x \rightarrow AgBr + xNH_3$	
Bromsilber-	↑	↓
gelatine:	AgBr	AgBr
Mittl. Korn-		
durchm.:	0,0008	0,003 mm

3. Die Adsorption.

Eine besondere Gruppe unter den von Grenzflächen ausgehenden Wirkungen bildet die Adsorption, von der Spezialfälle schon bei anderer Gelegenheit erwähnt wurden, die aber hier etwas ausführlicher zunächst an den übersichtlichsten Beispielen erörtert werden soll.

Gasadsorption an festen Grenzflächen. Wenn ein beliebiger fester Stoff mit einem Gas in Berührung ist, so findet auf seiner Oberfläche eine größere oder geringere Gasverdichtung statt. Schon die Wände der Glasgefäße, die Gase einschließen, „adsorbieren" Gas, d. h. ein Teil der Gasmoleküle wird auf ihnen festgelegt und beteiligt sich nicht an der den Gasdruck verursachenden Molekularbewegung. Der beobachtete Druck bleibt daher hinter dem zurück, der der in den Raum gebrachten Gasmenge entspricht, und dies um so mehr, je größer die feste Grenzfläche im Verhältnis zum vorhandenen Gas ist.

Für gewöhnlich ist die Adsorption wegen ihres geringen Betrages ohne Bedeutung, und es ist, damit sie merklich wird, erst eine gewisse Größe der Oberfläche notwendig.

Man kann nun, wie es schon Graham getan hat, hierfür hinreichende Oberflächen durch Zerkleinerung und feine Zerteilung fester Massen schaffen, indem man das Glas etwa im Mörser zerreibt oder in Rollmühlen zermahlt, aber die Grenzflächenentwicklung, die auf mechanischem Wege erreicht wird, ist doch verhältnismäßig untergeordnet, und die durch sie veranlaßte Adsorption bleibt ziemlich klein.

Bei manchen festen Stoffen nimmt jedoch die Fähigkeit, Materie aus dem Gasraum zu entfernen, höchst auffällige Beträge an, so daß sie oft für eine spezifische Eigenschaft einzelner Stoffarten gehalten worden ist.

So vermag Holzkohle besonders große Mengen Gas aufzunehmen. Kleine Stückchen von ihr, die zu einem über Quecksilber abgesperrten Gas gebracht werden, bewirken ein rasches Steigen des Flüssigkeitsspiegels, wobei die durch die gleiche Gewichtsmenge von Holzkohle aufgesogenen Gasvolumina beim gleichen Gas mit der Herkunft und Bereitungsart der Kohle stark wechseln. Die Wirkung ist jedoch nur eine Folge der besonderen Form, in der der feste Kohlenstoff auftritt. Offenbar bildet hier die wirksame Oberfläche nicht die Umgrenzung des sichtbaren Körpers, und selbst bei Anwendung in der Form eines feinen Pulvers liegt die Grenze der Zerteilung nicht an den mikroskopischen Teilchen des zerkleinerten Materials. Die Holzkohle ist vielmehr ein typisch disperses Gebilde, ein fester Stoff, bei dem durch Auflösung der Masse in unendlich viele einzelne, wenn auch verbundene Teilchen eine außerordentlich große Oberfläche auf einem kleinen Raum entwickelt ist. Der allgemeine Verteilungszustand des Kohlenstoffs wird durch die ursprüngliche Struktur des Holzes, aus dem die Kohle entstanden ist, bedingt, und von dessen besonderer Art hängt die spezielle Form und Wirksamkeit der Holzkohlen verschiedener Herkunft ab.

Diese innere Struktur aber ist von außerordentlich viel größerer Feinheit als der Auflösung in einzelne Körner entspricht; sie ist charakteristisch für viele natürliche Gebilde, und andere Stoffe, wie Meerschaum, Tabaschir, Bimsstein usw., zeigen dieselbe Eigentümlichkeit der großen Oberflächenentwicklung und geben daher Anlaß zu ähnlichen Erscheinungen.

Das Adsorptionsgesetz. Die Adsorption, die eintritt, sobald die Oberfläche eines festen Körpers zur Trennungsfläche gegen ein Gas wird, kann ebenso unter dem Gesichtspunkt einer Konzentrationsvermehrung in der Grenzflächenschicht betrachtet werden wie die oben behandelte Anreicherung gelösten Stoffes in der Oberfläche von Lösungen, die zur Grenzflächenspannung der Flüssigkeit in Beziehung gebracht wurde.

Bei der Gasadsorption sind nun offenbar zwei Fälle möglich: Das von der Grenzfläche aufgenommene Gas kann entweder als dichtere Schicht auf der dem Gas zugewendeten Seite der Trennungsfläche liegen, oder auf der andern Seite mehr oder minder tief in den festen Körper eindringen. Beides findet statt und äußert sich im gegebenen Falle wohl durch verschiedenes Verhalten des adsorbierten Gases, vor allem in der Art und Geschwindigkeit, in der die Aufnahme und Abgabe des Gases verläuft.

Die von dem gleichen „Adsorbens" aufgenommene Menge eines Gases nimmt nämlich mit dem Druck zu und vergrößert sich außerdem mit sinkender Temperatur. Sie kann umgekehrt dem festen Stoff durch Druckverminderung und Temperaturerhöhung wieder entzogen werden, so daß die Adsorption für gegebene Bedingungen zu einem definierten Gleichgewichtszustand führen muß, der sich schneller oder langsamer einstellt, je nachdem das Gas mehr auf der Oberfläche bleibt oder ins Innere dringt.

Masse die an sich geringfügige Oxydation zu stürmischer Verbrennung gesteigert wird. Während hier der feste Körper selbst mit in die Reaktion hineingezogen wird, bleibt er in anderen Fällen unbeteiligt, indem nur zwischen zwei gasförmigen Substanzen, die sich auf seiner Oberfläche verdichten, eine Wechselwirkung eintritt, die wegen der größeren Entfernung der Moleküle im Innern des Gasraums praktisch ausbleibt. Die beschleunigende Wirkung, die feinverteilte, feste Substanzen auf manche chemische Vorgänge ausüben, — z. B. die Metalle der Platingruppe auf gewisse Gasreaktionen, wie die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, von Schwefeldioxyd und Sauerstoff zu Schwefelsäureanhydrid — hat wenigstens teilweise diese Grundlage.

Feste Grenzflächen und Flüssigkeiten. Bei hinreichender Annäherung treten die Moleküle nach den Vorstellungen der kinetischen Theorie in den Bereich ihrer gegenseitigen Anziehung und das Gas geht in die flüssige Form über.

Infolgedessen befindet sich auch das in der Grenzflächenschicht des festen Körpers verdichtete Gas in einem dem flüssigen vergleichbaren Zustande, und diese Auffassung wird ganz besonders durch die Erfahrung unterstützt, daß ein Gas um so reichlicher adsorbiert wird, je leichter es sich verflüssigen läßt.

So nimmt ein Raumteil der stark porösen Buchsbaumkohle bei gewöhnlicher Temperatur auf:

Ammoniak . . .	90	Raumteile	Sauerstoff	9,2	Raumteile
Chlorwasserstoff .	85	„	Stickstoff	7,5	„
Schwefeldioxyd .	65	„	Wasserstoff . . .	1,75	„
Kohlendioxyd . .	35	„			

Das aber ist vollständig die Reihenfolge, die man erhält, wenn man dieselben Gase nach ihrer Verdichtbarkeit ordnet.

An der Trennungsfläche zwischen einem festen Körper und einer wirklichen Flüssigkeit kommen

die Grenzflächenwirkungen zunächst in der Benetzbarkeit der festen Oberfläche zum Vorschein, die ja als eine Adsorption von Flüssigkeit durch einen festen Körper angesehen werden kann. Da die Flüssigkeiten sich der Bildung einer großen Oberfläche zu entziehen suchen, wird die Ausbreitung der Flüssigkeit über eine feste Fläche im allgemeinen um so leichter erfolgen, je geringer die Oberflächenspannung ist. In der Tat bilden Flüssigkeiten von großer Oberflächenspannung auf einer festen Fläche meist rundliche Tropfen, während solche, bei denen das Bestreben zur Grenzflächenverkleinerung geringer ist, sich gleichmäßig ausbreiten. Man braucht sich nur in Erinnerung zu rufen, wie sich Alkohol oder Äther, Wasser, Quecksilber, deren Oberflächenspannung in dieser Reihenfolge zunimmt, gegenüber Glasflächen verhalten, um die Folgerung bestätigt zu finden.

Doch gibt die Kenntnis der Oberflächenspannung der Flüssigkeit nur die ersten Anhaltspunkte, denn es darf nicht vergessen werden, daß eine Grenzflächenspannung nur für die Grenze beider Phasen definiert ist, und daher auf die Benetzung sowohl der feste wie der flüssige Körper Einfluß haben.

Adsorption aus Lösungen. Von ungleich größerer Bedeutung als bei den Systemen vom Typus: Fest/reine Flüssigkeit werden die Grenzflächenwirkungen wieder, wenn Lösungen mit festen Körpern in Berührung treten.

Die Adsorptionswirkungen, die feinverteilte Stoffe mit großen Oberflächen gegenüber gelösten Substanzen ausüben, sind von vielen praktischen Anwendungen her bekannt. Verunreinigungen, die durch ihre Farbe oder ihren Geruch und Geschmack den Wert eines Produktes herabsetzen, lassen sich häufig durch feinzerteilte Kohle aus Lösungen entfernen. So wird der ursprünglich dunkle Zuckersaft entfärbt, und wird dem Rohspiritus

das Fuselöl entzogen. Auch bei den in größtem Maßstabe durchgeführten Färbeprozessen handelt es sich wenigstens zu einem Teil um nichts als eine Adsorption von ursprünglich gelöstem Farbstoff durch die feste Faser.

Die Adsorption aus Lösungen gleicht vollkommen der von gasförmigen Stoffen, denn auch hier scheinen die schwerer löslichen leichter von der festen Grenzfläche aufgenommen zu werden, ist der Vorgang umkehrbar und gilt für das Gleichgewicht die gleiche Gesetzmäßigkeit, wie wenn es sich um Gase handelte. Die Reihenfolge, nach der verschiedene Stoffe adsorbiert werden, ist wiederum wie bei Gasen die gleiche für verschiedene feste Oberflächen, d. h. sie hängt nur wenig von der Natur der festen Phase ab. Wird also z. B. von Kohle ein Farbstoff zehnmal reichlicher aufgenommen als ein anderer, so bleibt das Verhältnis auch bestehen, wenn an Stelle von Kohle etwa Wolle oder Seide als adsorbierender Stoff benutzt wird.

Besonders bemerkenswert ist die Schnelligkeit, mit der sich auch zwischen Lösungen und festen Stoffen die Adsorptionsgleichgewichte einstellen, sobald die Zuführung des gelösten Stoffes zur festen Grenzfläche nicht nur der Diffusion überlassen, sondern durch Umschütteln oder Rühren für eine ausgiebige Berührung gesorgt wird. Feinzerteilte Stoffe, wie Kohle, nehmen gewöhnlich nach kurzem Umschütteln mit der Lösung das Maximum auf und geben ebenso schnell den adsorbierten Stoff an das reine Lösungsmittel bis zum Gleichgewichtsbetrage zurück.

Siebente Vorlesung.

Disperse Systeme mit gasförmigem Medium.

Dem Plan, die dispersen Zustände der Materie aufzusuchen und zu erforschen, indem ihre Verdichtung aus den Zuständen molekularer Zerteilungen verfolgt würde, entspricht es, daß im folgenden zunächst die Kondensation eines Dampfes betrachtet wird. Es hat dieses Verfahren zugleich den Vorteil, daß an den Gebilden, die man dabei antrifft, manche allgemein für die disperse Materie bezeichnende Eigenschaften in ihrem Wesen reiner zutage treten, als in den komplizierten flüssigen Systemen.

Wenn ein Dampf sich verdichten soll, so ist, wie schon ausgeführt, die Voraussetzung dazu, und gewissermaßen das erste Stadium des Prozesses selbst, der Eintritt eines Übersättigungszustandes, aus dem dann weiter der Übergang zu einer Flüssigkeit oder zu einem festen Körper erfolgt. Der Vorgang selbst kann sich mit größerer oder geringerer Geschwindigkeit abspielen; vollzieht er sich langsam, so erscheint die verdichtete Materie schließlich, wenn nicht gerade als zusammenhängende Flüssigkeitsschicht, so doch in Gestalt großer Tropfen oder Kristalle; tritt er plötzlich ein, so entstehen disperse Gebilde, und die Materie erscheint als ein System kleinerer Tröpfchen oder fester Teilchen inmitten eines Gases, als Nebel oder als Rauch.

1. Nebel.

Nebel beim kritischen Punkt. Bei der Verdichtung eines Gases, die zur Flüssigkeit führt, verdient zuerst ein Spezialfall besonderen Hinweises.

Wir wissen, daß eine Flüssigkeit mit ihrem Dampf unter bestimmten Umständen in ein Gleichgewicht tritt und daß die Bedingungen dieses Gleichgewichts für jedes

einzelne verdichtbare Gas durch die Temperatur-Druckkurve wiedergegeben werden, die am kritischen Punkt endigt, wo Flüssigkeit und Dampf identisch werden und kontinuierlich ineinander übergehen. Die kritische Temperatur ist aber, wie jede Temperatur einer Stoffmasse, nur eine mittlere Temperatur, d. h. ein Teil der Moleküle hat einen lebhafteren Bewegungszustand, ein anderer einen trägeren als dem Durchschnitt zukommt. Infolgedessen hat ein Bruchteil der Moleküle auch dicht oberhalb des kritischen Punktes, wo keine Flüssigkeit mehr existiert, eine kinetische Energie, die einer tieferen Temperatur entspricht. Wo eine größere Anzahl derartiger Moleküle, wie es nach der Wahrscheinlichkeit geschehen muß, zusammentrifft, bilden sich innerhalb der scheinbar homogenen Gasmasse kleine Räume aus, in denen doch noch die kritische und selbst eine geringere Temperatur erreicht wird, so daß an weit voneinander getrennten Punkten eine Verflüssigung eintritt, die sich in der Bildung von Nebeln äußert, so daß in diesem Gebiete das Gas selbst zu einem dispersen Gebilde werden würde. Ebenso hat unterhalb des kritischen Wertes ein Bruchteil der Moleküle höhere Temperatur, und mit dieser ungleichen Geschwindigkeitsverteilung sind die Bedingungen für das Auftreten von Gasbläschen im Innern der Flüssigkeit gegeben, die als Trübungen tatsächlich immer in der Nähe der kritischen Temperatur erscheinen, und einen Fall darstellen, wo Gas als disperse Phase sich in einem flüssigen Medium befindet.

Bedingungen der Nebelbildung. Bei diesen speziellen Beobachtungen handelt es sich um einen einheitlichen Körper, der inmitten seines eigenen Dampfes zur Flüssigkeit verdichtet wird. Zu den ausgesprocheneren Erscheinungen führt es, wenn die Verdichtung innerhalb eines zweiten Gases erfolgt und diesem also die Rolle des Mediums oder Dispersionsmittels zufällt. Es soll daher

die Nebelbildung vor allem unter dieser Bedingung ins Auge gefaßt werden.

Der Übersättigungszustand, der immer die erste Stufe bilden muß, kann entweder durch Abkühlung des im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit befindlichen Dampfes oder ohne Änderung der Temperatur dadurch erzielt werden, daß eine chemische Reaktion einen bei der betreffenden Temperatur nicht mehr gasförmigen Stoff liefert; die Abkühlung des Dampfes wieder kann auf doppelte Weise zustande kommen, nämlich erstens von innen heraus durch Ausdehnung ohne äußeren Wärmeentzug oder zweitens durch Abschreckung von außen, indem man ihn in eine kältere Atmosphäre treten läßt.

Da die Anwendung von Druck auf eine Gasmasse, wie aus den Grundtatsachen der Wärmelehre folgt und von alltäglichen Erscheinungen her geläufig ist, Wärme erzeugt, so bringt die Aufhebung des Drucks eine innere Abkühlung mit sich, wenn das sich ausdehnende Gas keine Arbeit zu leisten hat. Sobald daher einem Quantum mit Wasserdampf gesättigter Luft plötzlich die Ausbreitung auf ein größeres Volumen ermöglicht wird, kühlt sich der Dampf unter seine Verdichtungstemperatur ab, und da dies sehr schnell geschieht, erfüllt das Wasser nunmehr in Gestalt eines Nebels den erweiterten Raum.

Ein Nebelapparat, der das zu beobachten gestattet und wie er dem Prinzip nach bei vielen Untersuchungen hier in Betracht kommender Erscheinungen angewendet wurde, ist leicht zu konstruieren. Von zwei Glaskolben, die miteinander durch einen weiten Hahn verbunden sind, ist der eine mit feuchter Luft gefüllt, der andere mit der Luftpumpe abschließbar verbunden. Wird nach einer Luftverdünnung im zweiten Kolben der Verbindungshahn geöffnet, so wird der erste sofort von einem schneller oder langsamer fallenden Wassernebel erfüllt. Je größer die Entspannung ist, desto stärker ist natürlich die Abküh-

lung, und mit dieser wächst wieder — wie bei Schmelzen und Lösungen — der Grad der Übersättigung. Durch Anbringung eines Manometers am Nebelgefäß kann man aus dem Unterschied der Drucke vor und nach der Entspannung deren Betrag feststellen, und das Verhältnis beider Drucke $\frac{P_1}{P_2}$ gibt ein Maß für die Übersättigung. Wie nun Schmelzen und Lösungen bei geringer Unterkühlung nur kristallisieren, wenn geeignete Kerne zugegen sind, während bei starker Überschreitung des Kristallisationspunktes schließlich unter allen Umständen eine Abscheidung des festen Stoffes erfolgt, so bilden Dämpfe von einem gewissen Betrage der Übersättigung an immer mehr oder weniger dichte Nebel, während unterhalb davon nur durch Kerne eine Tröpfchenbildung ausgelöst wird. Dieser Punkt ist — anders als bei den flüssigen Systemen — ziemlich scharf bestimmt. Wilson hat experimentell und J. J. Thomson auch theoretisch gezeigt, daß er erreicht ist, wenn das Volumen nach der Entspannung zu dem vor ihr den Wert 1,25 hat, was ungefähr einer vierfachen Übersättigung entspricht, d. h. die Dichte des Wasserdampfes ist am Ende der Expansion und bei der tiefsten erzielten Temperatur viermal größer als dem Gleichgewicht entspricht. Bleibt also bei einer Entspannung $\frac{P_1}{P_2}$ unter 1,25, so bildet sich kein Nebel, wofern man gesorgt hat, daß die Luft im Apparat kernfrei war; übersteigt $\frac{P_1}{P_2}$ den Wert 1,25, so tritt auch ohne Kerne zunächst ein regenartiger Schauer von Tropfen auf, und an dessen Stelle tritt ein dichter Nebel, wenn die Entspannung so weit getrieben wird, daß $\frac{P_1}{P_2} = 1{,}38$ wird und so rasch vor sich geht, daß den zuerst entstehenden Tröpfchen nicht Zeit bleibt, auf Kosten des noch verdichtbaren Dampfes zu wachsen. Sind Kerne vorhanden, so kann die Nebel-

bildung schon bei sehr geringer Entspannung und längst, ehe $\frac{P_1}{P_2} = 1,25$ wird, eintreten.

Bei gleicher Unterkühlung nimmt mit der Zahl der Kerne die Dichtigkeit des Nebels zu, d. h. die Zahl der Tröpfchen wächst und die einzelnen Tropfen werden kleiner, weil die gleiche Wassermenge sich bei der Verdichtung auf eine größere Menge Kerne verteilt. Das alles findet sein Analogon bei den Schmelzen und Lösungen. Während aber die Erstarrung und Kristallisation hauptsächlich durch spezifische Kerne eingeleitet wird, durch Kriställchen und Kristallflitter der auszuscheidenden Substanz oder höchstens andere sich nicht lösende Partikel, bewirken bei schwach unterkühlten Dämpfen sehr verschiedenartige Umstände die Verdichtung.

Ein Gas wie Chlorwasserstoff, das sich leicht in Wasser löst, „raucht" an feuchter Luft, indem es Verdichtung von Wasserdampf der Atmosphäre und damit das Auftreten von Nebel hervorruft. Die Ursache liegt hier darin, daß Tropfen einer Lösung eine geringere Dampftension haben als solche von reinem Wasser, zu ihrer Verflüchtigung es also eines größeren Energieaufwandes bedarf, und ihre Entstehung daher auf einen geringeren Widerstand stößt; lösliche Substanzen müssen also ganz allgemein die Verdichtung zu Tröpfchen befördern. Auch Staub erleichtert aus einem ähnlichen Grunde die Nebelbildung. Die Arbeit, die erforderlich ist, um eine gegebene Menge Flüssigkeit zu verdampfen, wird größer, wenn die Oberflächenspannung abnimmt, mit anderen Worten, an einer Flüssigkeitsschicht, die auf einer festen ebenen Unterlage ausgebreitet ist, herrscht ein niedrigerer Dampfdruck als an einem kleinen sehr konvexen Tropfen, und daher geht die Verflüssigung an einem benetzbaren Teilchen leichter vonstatten, als wenn die Flüssigkeit sich gleich zu kleinen Tropfen formen muß.

Besonders wichtig ist, daß vor allem auch die Träger elektrischer Ladungen in Gasen die Übersättigung des Dampfes aufheben und zur Nebelbildung Anlaß geben. Man kann diese Wirkung im Expansionsapparat verfolgen oder sich zu ihrer Beobachtung eines in die kalte Luft austretenden Dampfstrahles bedienen; ja das Sichtbarwerden eines solchen infolge der Nebelbildung, das „Dampfstrahlphänomen", ist seinerzeit durch R. v. Helmholtz und Richarz geradezu zu einer Reaktion auf das Vorhandensein von Elektrizitätsträgern irgendwelcher Art gestempelt und als solches viel benutzt worden.

Man kann die Erscheinung, um die es sich handelt, leicht hervorrufen, wenn man aus einem Kessel mit siedendem Wasser Dampf durch ein enges Rohr in die Luft strömen läßt. Die bald in eine Wolke auseinandergehende und in der Atmosphäre sich auflösende Dampfmasse ist anfangs kaum sichtbar, und erst wenn wasserlösliche Gase oder Staub in ihren Weg gelangen, hebt sie sich deutlich mit graublauer Farbe von einem dunkleren Hintergrunde ab, am besten, wenn nicht zu intensives Licht schräg von vorn auf sie fällt. Derselbe Effekt wird nun auch erzielt, sobald irgendwelche Quellen zur Ionisation der Luft, d. h. zur Erzeugung von Elektrizitätsträgern, in seiner Nähe in Tätigkeit treten. Gasionen entstehen aber auf mancherlei Weise: In erster Linie natürlich durch elektrische Entladung aller Formen, dann weiter durch Röntgen- und Radiumstrahlen und ultraviolettes Licht, an glühenden Körpern, durch die Reaktionen, die sich in Flammen abspielen und andere chemische Vorgänge. Man braucht infolgedessen nur die von einer Gasflamme aufsteigenden Flammengase gegen den Dampfstrahl zu blasen, um sofort die eigenartige Nebelbildung zu beobachten.

Die Wirkung der Ionen beruht vermutlich darauf, daß sie der Oberfläche der Tropfen eine Ladung erteilen: Die

gleichgeladenen Teile der Oberfläche stoßen sich gegenseitig ab und dehnen damit die ganze Fläche aus; durch die Vergrößerung wird die Oberflächenspannung herabgesetzt, und das begünstigt geradeso wie die Benetzung des Staubes und die Auflösung von Gasen die Tropfenbildung.

Außer durch plötzliche Abkühlung von Dämpfen lassen sich Systeme feiner Tröpfchen durch chemische Reaktionen zwischen Gasen, bei denen flüssige Substanzen entstehen, hervorbringen. Chlorgas und Grubengas zusammengebracht liefern, um nur ein Beispiel anzuführen, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Chlorsubstitionsprodukte des Methans, die als Nebel das Gefäß erfüllen, und besonders schöne und charakteristische Erscheinungen beobachtete zuerst Tyndall, als er Dämpfe komplizierterer kohlenstoffhaltiger Substanzen der zersetzenden Wirkung intensiven Lichtes unterwarf. Sein Versuch sei daher so, wie er ihn beschreibt, hier kurz wiedergegeben, obwohl das Wesentliche nicht an dessen Bedingungen gebunden ist.

Ein längeres und ziemlich breites Rohr wurde mit Luft und Dampf, z. B. von Amylnitrit, gefüllt und in der Richtung der Rohrachse vom Licht einer Bogenlampe durchstrahlt. Das im ersten Augenblick „optisch leere" Gefäß war alsbald von einer immer dichter werdenden Wolke erfüllt, indem sich offenbar an dem Strahl ein Schwarm von Partikelchen eines schwerer flüchtigen Zersetzungsproduktes niederschlug. Die Dichtheit und Teilchengröße des Nebels war durch Verdünnung des Dampfes regelbar. Bei viel Nitrit und starker Beleuchtung erfolgte rasche Reaktion, die große Teilchen lieferte, so daß ein reinweißer Strahl entstand; war der Nitritdampf verdünnt und das Licht schwächer, erschien er in weißlichem bis tiefem Himmelblau. Die blaue Wolke war im gewöhnlichen Tageslicht unsichtbar, sie zeigte sich nur, wenn sie selbst von hellem Licht getroffen wurde, und schien ihrem

ganzen Wesen nach ein Mittelding zwischen den feinsten gewöhnlichen Wolken und den eigentlichen Dämpfen darzustellen.

Die Versuche, die ziemlich einfach anzustellen sind, bieten ein höchst lehrreiches Anschauungsmaterial für wichtige Eigentümlichkeiten feinzerteilter Materie überhaupt. Denn die ganze Erscheinung ist von der Natur der Stoffe unabhängig, und die Bildung der blauen Wolke ist immer das erste Stadium einer Zersetzung von Dämpfen, bei der wenigstens ein unter den herrschenden Bedingungen nicht gasförmiges Produkt entsteht.

Optisches Verhalten von Nebeln. An diesen Wolken läßt sich vor allem einiges von dem beobachten, was optisch für die Nebel charakteristisch ist. Wenn ein heller, gewöhnlicher Lichtstrahl durch das Rohr mit dem Nebel tritt, so ist der Weg des Strahls, seitlich bei Abblendung allen Lichtes beobachtet, schön blau abgezeichnet, ist aber der durchfallende Strahl zuvor durch ein Nicolsches Prisma in die vertikale Schwingungsebene gebracht, so strahlt er nur in der horizontalen Ebene Licht aus und ist nur von beiden Seiten, nicht von oben verfolgbar. Von dem gewöhnlichen Lichtstrahl schwingt der seitlich austretende Teil in einer Ebene, die senkrecht zum einfallenden Strahl liegt, ist also polarisiert, und die Polarisation hat dort zugleich ihr Maximum, während sie gegen die Einfallsebene hin abnimmt. Doch gilt dies schon von Anfang an nur für einen Teil des Lichtes; mit der Zeit polarisiert die blaue Wolke immer unvollkommener, indem das Himmelblau zugleich immer unreiner wird, und bald entstehen wirkliche Wolken, die schließlich beim Drehen des analysierenden Prismas nicht mehr verdunkelt werden.

In diesem Verhalten deuten sich die Zustandsänderungen an, denen die Nebel ebenso wie alle dispersen Systeme unterliegen, und die im einzelnen Falle nur be-

sondere Formen annehmen. Die Polarisation des Lichtes durch die Teilchen des Strahles ist ein Beweis, daß diese Teilchen klein sind gegenüber der Wellenlänge des Lichtes, ihr Verschwinden beruht auf einer allmählichen Vergröberung des Nebels, die schließlich zu seiner markantesten Veränderung, dem Fallen, führt.

Andere Erscheinungen treten auf, wenn ein Nebel weniger fein, und die einzelnen Tröpfchen größer sind als die, die dem blauen Strahl Tyndalls zugrunde liegen.

Blickt man durch einen solchen Nebel nach einer entfernten kreisförmigen Quelle hellen parallelen Lichtes, so erscheint diese von farbigen Höfen und Ringen umgeben, wobei auffällt, daß die grünen und blauen Farbtöne der Bildmitte näher liegen als die roten. Der Effekt hängt zusammen mit der Beugung, die das Licht an den Rändern enger Öffnungen oder, was auf dasselbe hinauskommt, an kleinen dunklen Schirmchen erfährt, und die zu Interferenzerscheinungen führt, indem die gebeugten Strahlen sich gegenseitig unterstützen oder vernichten, und dadurch Maxima und Minima ihrer Intensität hervorrufen. Die Entfernungen der gleichvielten Maxima und Minima der Lichtstärke von der Bildmitte wachsen mit der Wellenlänge; es müssen also die den kürzeren Wellen entsprechenden Minima der Mitte näher liegen als die der längeren, und je kleiner die beugende Schirmfläche ist, desto weiter liegt das erste Minimum einer Farbe von dem Zentrum des Beugungsbildes entfernt.

Jedes Tröpfchen in einem Nebel wirkt nun als ein solches Schirmchen, denn es tut nichts zur Sache, ob es vollständig undurchlässig für Licht ist oder nur eine Schwächung desselben verursacht. Die Wirkung aller Teilchen summiert sich ohne Änderung des Farbenverhältnisses, vorausgesetzt, daß die Teilchen innerhalb gewisser Grenzen gleich groß sind, und es ist für das Zustandekommen

des Effektes auch gleichgültig, ob die beugenden Stoffteilchen flüssig oder fest sind.

Dieses Verhalten der Nebel hat zuerst die Aufmerksamkeit auf sich gezogen, weil sich mit ihm die Erscheinungen der Morgen- und Abendröte und gewisse Vorgänge bei der Dämmerung in Verbindung bringen lassen. Denn in den niederen Schichten der Atmosphäre wirken Staub- und Flüssigkeitskörperchen als kleine undurchsichtige oder durchscheinende Schirmchen in der Art, wie es eben beschrieben wurde, und die an ihnen hervorgerufene Lichtbeugung ist wenigstens zum Teil die Quelle jener prächtigen Naturerscheinungen.

Im Rahmen unserer Betrachtungen soll mehr darauf hingewiesen werden, wie die Beugungsbilder zur Beurteilung der Beschaffenheit eines Nebels nutzbar gemacht werden können. Die Schärfe der Bilder hängt von der Gleichartigkeit der Nebelteilchen ab, da nur, wenn diese gewährleistet ist, die Wirkung der einzelnen Partikel sich zu beträchtlicher Intensität steigern kann; das Auftreten farbenprächtiger Ringe ist daher zunächst ein Zeichen für die Homogenität des Nebels, während ein allgemeines Irisieren in grünen und roten Tönen auf ungleichartige Beschaffenheit hinweist. Da weiter der Ringdurchmesser einer Farbe lediglich von dem Durchmesser der Nebelkörperchen bestimmt wird und ihm umgekehrt proportional ist, so kann man aus ihm die Dimensionen der beugenden Körper ermitteln. Die Messungen sind verhältnismäßig einfach und lassen sich mit dem Nebelapparat und, bei geeigneter Anordnung, auch am Dampfstrahl anstellen; namentlich bei Verwendung des ersteren kann man auch, ohne daß man zu Messungen schreitet, aus der unmittelbaren Erscheinung ein Urteil über den Zerteilungszustand eines Nebels gewinnen. Solange der Tropfendurchmesser die mittlere Wellenlänge nicht wesentlich übertrifft, erhält man nur einen weißen, diffus

leuchtenden Nebel ohne Beugungsringe. Das ist z. B. der Fall, wenn durch sehr große und sehr schnelle Entspannung, wie sie allerdings nur in kleinen Gefäßen möglich ist, ein Nebel erzeugt wird. Die Tropfen sind dann zu klein, um farbige Ringe zu geben, und die Grenze liegt ungefähr bei einem Durchmesser von $0{,}5\,\mu$. Werden die Tropfen nur wenig größer, so treten die Beugungsfarben auf, doch so, daß sich zunächst ein großes farbiges Feld zwischen der Lichtquelle und dem ersten Beugungsring ausbreitet, das bei den kleinsten Teilchen das ganze Gefäß füllen kann, sich aber mit zunehmender Teilchengröße mehr und mehr zusammenzieht und den scharfen Ringen Platz im Gefäß schafft; es wird weiß oder verschwindet ganz, wenn der Tropfendurchmesser 9—10μ erreicht, und schließlich werden auch die Farbenringe immer enger, lichtschwächer und durchsichtiger, indem der Nebel gleichzeitig als mehr oder minder dichter Regen sichtbar zu fallen beginnt. Der ganze Nebel stellt in diesem letzten Stadium, das sich optisch deutlich von dem ersten, durch das glänzende Beugungsbild gekennzeichneten abhebt, schon ein recht vorübergehendes Gebilde dar, so daß die „farbigen" Nebel auf ein verhältnismäßig enges Gebiet von Tropfengrößen beschränkt sind.

Das Fallen des Nebels. — Das Fallen der Nebel steht mit verschiedenen Größen, die ein disperses Gebilde dieser Art charakterisieren, in übersichtlichem Zusammenhang und ist typisch für ähnliche Vorgänge in anderen Systemen.

Nebeltröpfchen in einem Gas können kleinen festen Kugeln in einer zähen Flüssigkeit verglichen werden. Solche erfahren nach einer Rechnung von Stokes einen Reibungswiderstand, der sich durch den Ausdruck $6\pi\eta r v$ wiedergeben läßt, wenn η die innere Reibung oder Zähigkeit der Flüssigkeit, r der Radius, v die Geschwindigkeit ist, während das scheinbare Gewicht der Kugel

in der Flüssigkeit $\frac{4}{3}\pi r^3 (\sigma - \varrho) g$ beträgt, wenn σ die Dichte der Kugel, ϱ die der Flüssigkeit, g die Gravitationskonstante bedeutet.

Wenn eine solche Kugel gleichförmig beschleunigt unter dem alleinigen Einfluß der Schwere fällt, so ist der Widerstand gleich dem Gewicht:

$$6\pi\eta r v = \frac{4}{3}\pi r^3 (\sigma - \varrho) g$$

und man erhält für die Geschwindigkeit

$$v = \frac{2}{9} r^2 \frac{(\sigma - \varrho) g}{\eta}.$$

Wird die Formel auf Tropfen im Gas übertragen, so hat man eine Beziehung zwischen F a l l g e s c h w i n d i g k e i t und T r o p f e n g r ö ß e, wenn die übrigen Größen gegeben sind. Die Fallgeschwindigkeit aber erfährt man, indem man das Herabsinken der oberen Nebelgrenze, die sich in geeigneten Gefäßen meist gut beobachten läßt, verfolgt und damit ist der Tropfenradius, die Tropfen g r ö ß e bestimmt. Kennt man weiter noch die Gesamtmenge kondensierter Flüssigkeit, so ist auch die Tropfen z a h l im Nebel bekannt, denn man braucht ja nur mit der Tropfengröße in die erstere zu dividieren.

Diese Berechnungsweise ist auf einem ganz anderen Gebiete wichtig geworden, denn es hat sich auf sie eine Methode zur Bestimmung der L a d u n g e i n e s e i n z e l n e n e l e k t r i s c h e n T e i l c h e n s in einem Gase begründen lassen. Wenn man, wie es unter gewissen Einschränkungen zulässig ist, annimmt, daß bei der Verdichtung schwach übersättigten Dampfes jedes Ion zum Kern für ein Nebeltröpfchen wird, so ergibt die Gesamtladung im Raum dividiert durch die Tropfenzahl die Einzelladung.

Aber auch ohne daß man bis zur Berechnung dieser Größen selbst geht, hat man in der Fallgeschwindigkeit des Nebels ein Maß für die Anzahl der Kerne, die Konden-

sation hervorrufen, seien es nun Staubpartikel oder Gasionen: sind viele Kerne vorhanden, so wird sich eine gegebene Menge Dampf in vielen kleinen Tropfen verdichten und der Nebel langsam fallen, ist die Zahl der Kerne klein, so verteilt sich dieselbe Menge auf weniger Kerne, die Tropfen werden größer und die Fallzeit des Nebels nimmt ab.

Im übrigen ist es einleuchtend, daß bei gleicher Tropfengröße der Nebel in verschiedenen Gasen um so schneller fällt, je weiter die Dichte des Mediums hinter der des Materials der Tropfen zurückbleibt, und um so langsamer, je zäher das Medium ist. Da aber theoretisch die innere Reibung mit der freien Weglänge der Gasmoleküle im Zusammenhang steht, wird ein Nebel durch ein Gas von größter molekularer Weglänge am leichtesten hindurchfallen.

2. Rauch.

Wenn die rasche Verdichtung eines Dampfes statt eines flüssigen, einen festen Stoff liefert, so entsteht Rauch.

Wie Nebel kann auch Rauch entweder durch Abkühlung des Dampfes oder durch chemische Vorgänge, bei denen sich feste Stoffe bilden, erzeugt werden. Ein Beispiel für das eine hat man vor sich, wenn das bei der Erzröstung gasförmig fortgeführte Arsentrioxyd sich beim Eintritt in kältere Luft zu dem weißen Hüttenrauch verdichtet, ein solches für das andere, wenn bei der Verbrennung gasförmiger Kohlenstoffverbindungen fester Kohlenstoff als Ruß ausgeschieden wird, oder wenn durch Vereinigung von Chlorwasserstoff und Ammoniakgas Wolken von festem Salmiak auftreten.

Die Kenntnis der Bildungs- und Beständigkeitsbedingungen des Rauches verschafft uns nicht nur das Verständnis einer eigentümlichen Erscheinungsform des Stoffes, sondern ist auch rein praktisch für das Problem

der Rauchbeseitigung, das nachgerade zu einer kulturellen Aufgabe großen Stiles wird, von grundlegender Wichtigkeit.

In vieler Hinsicht sind die Erfahrungen an Nebeln und Rauch gegenseitig ohne weiteres übertragbar. Gleich einem Nebel ist auch ein Rauch als spezifisches Gebilde um so länger haltbar, je kleiner seine Teilchen sind, je geringer der Dichteunterschied der festen Substanz gegen das umgebende Gas, je größer dessen innere Reibung ist. Wie Nebeltröpfchen entstehen Rauchteilchen, indem Materie aus molekularer Zerteilung durch Kondensation in dichtere Formen übergeht, und in beiden Fällen stuft sich die Teilchengröße infolgedessen bis zu den Dimensionen der Moleküle ab. Daher fallen die Teilchen um so größer und zahlreicher aus, je mehr Material für sie auf engem Raum gleichzeitig bereitgestellt wird; je geringer die Konzentration des rauchliefernden Gases ist, je mehr es namentlich auch mit indifferentem Gas verdünnt ist, desto dünner wird der Rauch, indem sich weniger und kleinere Teilchen bilden.

Unter den Eigenschaften, die der Rauch als physikalisches System aufweist, treten solche hervor, die allgemein für das Verhalten hochdisperser Materie typisch sind.

Hierzu gehören in erster Linie die Erscheinungen der sogenannten Brownschen Bewegung. Da diese aber einem Rauch als wesentliches Kennzeichen zugeordnet, außerdem bei einem solchen teils sehr auffällig, teils verhältnismäßig deutlich ihrem Wesen nach erkennbar sind, sollen sie an dieser Stelle besprochen werden, obwohl dazu auch die Erfahrungen an Systemen mit flüssigen Medien herangezogen werden müssen.

3. Die Brownsche Bewegung.

Die Erscheinung. Ein feiner Rauch erscheint für das unbewaffnete Auge und oft selbst unter dem Mikroskop vollkommen homogen; im Ultramikroskop aber sieht man zahllose Teilchen in flimmernder Bewegung. Die Teilchen schieben sich unregelmäßig und richtungslos durcheinander; jedes einzelne Teilchen ist unabhängig von seinem Nachbar; es dreht sich, hüpft oder springt und legt einen Zickzackweg zurück, kurz, das Ganze zeigt ein Bild, wie man es nach den Annahmen der kinetischen Theorie von der Bewegung der Moleküle einer Gasmasse in der Vorstellung trägt. Besonders auffallend ist, wie allgemein und anhaltend die Bewegung ist. Man wird an das Verhalten im Sonnenstrahl tanzender gröberer Staubteilchen erinnert, die infolge der Wärmeströmungen in und um die Strahlenbahn durcheinander gewirbelt werden. Aber der Vergleich mit dieser Erscheinung ist nur äußerlich, und es wird sich gleich ergeben, wie prinzipiell verschieden beide Vorgänge sind.

Die an den ultramikroskopischen und mikroskopischen Rauchteilchen zu beobachtende Bewegung entspricht der von dem englischen Botaniker Brown schon 1827 entdeckten Bewegung suspendierter Teilchen in Flüssigkeiten, die unter einem guten Mikroskop verhältnismäßig leicht zu beobachten ist. Aus deren Betrachtung sind Eigenart und Ursache der Bewegung erschlossen worden, die ganze Erscheinung ist jedoch qualitativ von der Natur des Mediums unabhängig, sofern in diesen überhaupt eine Bewegung möglich ist, und bestimmt daher auch das Verhalten von Rauch und Nebel. Sie wurde hier zuerst von Ehrenhaft (1902) bei der Beobachtung von Zigarettenrauch und Rauch von Silber, der von einem zwischen Silberelektroden brennenden Lichtbogen aufstieg, nachgewiesen.

Gerade daß das Phänomen auch in Gasen, wo die Teilchen klein sind gegen die Weglänge der Moleküle, auftritt, ist wegen des Zusammenhangs, in den es zu bringen ist, besonders wichtig. Da jedoch die Eigentümlichkeiten der Bewegung hauptsächlich an Flüssigkeitssuspensionen untersucht worden sind, beziehen wir uns bei der allgemeinen Erörterung vor allem auf diese. Als erstes Merkmal zeigt sich dann, daß die spezielle Natur der zerteilten Materie keine Rolle spielt. Wohl aber hängt die Bewegung von der Teilchengröße ab, denn sie beginnt erst bei Dimensionen von 3—5 μ abwärts und vergrößert ihre Geschwindigkeit mit abnehmender Teilchengröße. Mit zunehmender Zähigkeit des Mediums verlangsamt sie sich wieder, und es wird dadurch verständlich, daß sie in Gasen besonders lebhaft ist.

Mit steigender Temperatur nimmt die Bewegung zu, schon weil die Zähigkeit des Mediums abnimmt, jedoch auch weil sie unmittelbar von ihr beeinflußt wird. Auf jeden Fall ist Veränderung der Temperatur das einzige Mittel, um sie zu beschleunigen oder zu verzögern; von allen sonstigen äußeren Umständen ist der Vorgang unabhängig. Benachbarte Teilchen scheinen einander nicht in ersichtlicher Weise zu beeinflussen; elektrische Kräfte, sowie Richtung und Dauer einer Bestrahlung bleiben wirkungslos, und auch auf Luft- und Wärmeströmungen oder chemische Vorgänge kann die Bewegung, die Monate und Jahre unverändert andauert, nicht zurückgeführt werden.

Bei Rauch und Nebel komplizieren sich die Erscheinungen dadurch, daß die Bewegungsrichtung der Teilchen in Gasen stärker durch die Erdschwere beeinflußt wird, als dies bei den in Flüssigkeiten schwebenden Partikeln gleicher Größe der Fall zu sein pflegt. Dies tritt um so mehr ein, je größer sie werden, und man beobachtet daher im Ultramikroskop oft ein zickzackförmiges Fallen

einzelner größerer Teilchen, welches darauf hindeutet, daß die unmittelbar verfolgbare Bewegung nur die Resultante aus dem senkrechten Fall und gewissen seitlichen Impulsen ist. Bei Submikronen macht sich der Einfluß der Schwere weniger geltend, und an der Grenze der ultramikroskopischen Sichtbarkeit ist die hin- und hergehende Bewegung auch in Gasen so lebhaft, daß die Fallbewegung vollständig überdeckt ist.

Da Teilchen von 10^{-5} mm Durchmesser in Flüssigkeiten ultramikroskopisch noch sicher beobachtet sind und kein Grund vorliegt, daß solche Dimensionen in Rauch und Nebel nicht auch vorkommen, so sind die Teilchen hier klein gegen die molekulare Weglänge des Mediums; denn die mittlere Weglänge der Moleküle in Luft von Normaldruck beträgt ca. 10^{-4} mm.

Die Natur der Bewegung. Die Untersuchung und Erklärung der Bewegung kleiner schwebender Teilchen bereitete anfänglich große Schwierigkeiten, hauptsächlich weil sie nur unvollkommen der direkten Beobachtung zugänglich ist, und weil es an bestimmten theoretischen Vorstellungen fehlte, die an die Erscheinung hätten heranführen und sie mit bekannten Dingen verknüpfen können.

Zu solchen Vorstellungen aber gelangt man, wenn man von den allgemeinen Annahmen über die Struktur der Materie ausgeht, die in der kinetischen Molekulartheorie entwickelt wurden.

Mit diesen waren wir zu der Auffassung gekommen, daß die Energie der Moleküle unabhängig von ihrer besonderen Natur und ihrem Zustand ist, und daß sie proportional der absoluten Temperatur zunimmt.

Die Masse der Moleküle ist nun aber nicht begrenzt, und wir sahen, daß sich die Größe der materiellen Teilchen stetig von den sichtbar zu machenden Dimensionen zu denen hin abstuft, welche die Rechnung für die hypothetischen Moleküle angibt. Was scheint zulässiger, als die

Gleichungen und Resultate der kinetischen Theorie der Moleküle auch auf größere, suspendierte Teilchen zu übertragen, gleichgültig, ob sie sich in einem Gas oder einer Flüssigkeit befinden!

Tut man dies, so hat man auch dem suspendierten Teilchen die gleiche, der absoluten Temperatur proportionale lebendige Kraft zuzuschreiben wie dem Molekül, und jenes muß infolgedessen auf Stöße seitens anderer Moleküle geradeso reagieren wie dieses, kurz, es wird den Molekülen im Range gleichgestellt.

Natürlich ist das zunächst eine Hypothese, geradeso wie die Moleküle selbst mit allen ihren Eigenschaften und Kräften eine Hypothese sind, solange man sie nicht unmittelbar wahrnimmt. Aber man kann diese Betrachtungsweise zur Grundlage für die Erklärung der Brownschen Bewegung machen und sehen, welche Konsequenzen sich daraus für die in sichtbarer Bewegung befindlichen Teilchen ergeben. Unter mehreren exakten kinetischen Theorien der Teilchenbewegung ist eine, die wir Einstein (1902) verdanken, durch Einfachheit ausgezeichnet. Der großen Bedeutung wegen, die der Gegenstand für die ganze Naturauffassung hat, soll der Weg, auf dem in dieser Theorie die Bewegung mit anderen materiellen Größen in Verbindung gebracht wird, wenigstens skizziert werden.

Die Theorie von Einstein. In verdünnten Lösungen herrscht, wie wir wissen, ein Streben nach Ausgleich der Konzentrationen, unter dessen Wirkung die Diffusion stattfindet. Es hat sein Maß in dem von einer Stelle zur anderen verschiedenen osmotischen Druck, der daher selbst als die treibende Kraft der Diffusion angesehen werden kann, und der Diffusionsvorgang in einer Lösung, in der die gelösten Moleküle groß gegen die des Lösungsmittels sind, erscheint als Ergebnis der auf die gelöste Substanz wirkenden osmotischen Kraft und des

Widerstands gegen eine Verschiebung, den sie von seiten des Lösungsmittels erfährt.

Wird dieser Widerstand mit $\mathfrak{R}$ bezeichnet, so läßt sich der Diffusionskoeffizient durch den Ausdruck

$$D = \frac{R \cdot T}{N} \cdot \frac{1}{\mathfrak{R}}$$

darstellen, wenn ein Mol gelöster Substanz mit seinen N Einzelmolekülen in der Volumeneinheit betrachtet wird, und T die absolute Temperatur, R die Konstante des Avogadroschen Gesetzes ist.

Auf den Widerstand, den das Molekül durch Reibung am Lösungsmittel erfährt, kann aber die Stokessche Formel Anwendung finden, die wir für die Reibung mechanisch fallender Teilchen kennen gelernt haben. Es wird dann

$$\mathfrak{R} = 6\pi\eta r,$$

und wir erhalten für den Diffusionskoeffizienten einen Ausdruck, in dem nur der Durchmesser der Moleküle und die innere Reibung des Lösungsmittels als Größen auftreten, die von der Natur der Lösung abhängen:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{\mathfrak{R}} = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}.$$

Anderseits läßt sich der Weg Δ, den ein Molekül in einer Richtung während der Zeit τ im Mittel bei ungeordneter Bewegung der Moleküle zurücklegt, aus dem Diffusionskoeffizienten berechnen und man findet

$$\Delta = \sqrt{2D} \cdot \sqrt{\tau}.$$

Setzt man in dieser Gleichung für D den oben gewonnenen Ausdruck ein, so wird

$$\Delta = \sqrt{\tau} \cdot \sqrt{\frac{R \cdot T}{N} \cdot \frac{1}{3\pi\eta r}},$$

d. h. die mittlere Verschiebung des Moleküls ist wieder zur inneren Reibung und zum Molekülradius in Beziehung

gebracht, und da angenommen wird, daß zwischen Molekülen und suspendierten Teilchen kein prinzipieller Unterschied besteht, gilt dasselbe auch für die letzteren. —

Wie weit diese Ableitung den Tatsachen gerecht wird, läßt sich auf verschiedene Weise prüfen.

Man kann z. B. Δ experimentell bestimmen und mit dem Wert vergleichen, der sich durch Einsetzung auf andere Weise für N ermittelter Zahlen ergibt.

So hat Perrin die mittlere Verschiebung in Wasser schwebender Gummiguttkörnchen von fast $0{,}54\,\mu$ Radius direkt verfolgt und in der Tat $\sqrt{\tau}$ direkt, den Wurzeln aus der inneren Reibung des Wassers und dem Teilchenradius umgekehrt proportional gefunden, woraus für die Zahl der Moleküle im Mol der Wert $N = 71{,}5 \cdot 10^{22}$ abzuleiten war. Für die Ermittlung derselben Zahl war oben in der Zählung der auf Ionen kondensierten Tröpfchen ein Weg gezeigt worden. Dieser hat zu dem Werte $N = 60{,}90 \cdot 10^{22}$, geführt, während aus den Abweichungen von den Gasgesetzen mit Hilfe der van der Waalsschen Gleichung 60.10^{22} berechnet wird, und als gegenwärtig genauester Wert auf Grund von anderen Messungen $61 \cdot 10^{22}$ gelten kann.

Diese Übereinstimmung beweist, daß die Grundanschauung, nach der Teilchen und Moleküle gleichartig zu behandeln sind, richtig ist. Man kann aber, um dasselbe zu beweisen, auch die Voraussetzung, daß die lebendige Kraft der Teilchen einer Suspension gleich der der Moleküle ist, prüfen, und das geschieht auf folgende Weise:

Bekanntlich ist die Luft am Meeresniveau schwerer als im Gebirge, weil unter der Wirkung der Schwere die Verteilung der Moleküle zu einer von unten nach oben abnehmenden Dichte erfolgt. Das Gesetz der Dichteabnahme ist von Laplace aufgestellt worden und in der Gleichung zur barometrischen Höhenbestimmung ent-

halten, in der die lebendige Kraft der Gasmoleküle durch experimentell bestimmbare Größen ausgedrückt ist. Auch in einer Suspension nimmt die Dichtheit von unten nach oben ab, da die Teilchen natürlich erst recht der Schwere unterliegen. Wird nun die Formel von den Gasmolekülen auf die sichtbaren Teilchen der Suspension übertragen, so ergibt sich für diese eine Verteilung, die mit dem experimentellen Befund übereinstimmt. Damit aber ist eben nur gezeigt, daß die Bewegungsenergie der Teilchen denselben Wert hat wie die der Moleküle.

Der Unterschied zwischen beiden Anwendungsgebieten der Formel liegt nur darin, daß in der Atmosphäre die Konzentration der Moleküle bei 6 km Höhe bis zur Hälfte abgenommen hat, während das in einer flüssigen Suspension von Teilchen mit 0,14 μ Radius schon bei 0,1 mm Schichthöhe eintritt.

Noch nach anderen Richtungen hin wurde die Theorie von Svedberg geprüft, der u. a. die durch Messungen gewonnenen Zahlenwerte von Δ mit den aus Einsteins Formel berechneten übereinstimmend fand und außerdem feststellte, daß die Bewegung der Teilchen unabhängig von einer elektrischen Ladung ist.

Das alles heißt nichts anderes, als daß die Gasgesetze, die vant'Hoff schon auf gelöste Stoffe übertragen konnte, auch für schwebende Teilchen gelten, und es ist wohl nicht ohne Interesse, daß die größten Teilchen, bei denen Perrin sie gültig fand, schon mittels einer guten Lupe im Sonnenlicht sichtbar werden können.

Hiernach braucht kein Zweifel mehr zu bestehen, daß die Ursache der Brownschen Bewegung in der Molekularbewegung zu suchen ist. Ein Teilchen erhält von allen Seiten her Impulse durch die Stöße der Moleküle des Mediums; nach den Regeln der Wahrscheinlichkeit wird die Resultante dieser Stöße nicht verschwin-

den; das Teilchen muß daher in Bewegung kommen, und je kleiner es ist, desto weniger wahrscheinlich ist, daß die Impulse sich aufheben, desto lebhafter wird daher die Bewegung.

Die Teilchenbewegung ist also gewissermaßen ein vergröbertes Bild der Molekularbewegung. Das einzelne schwebende Teilchen reagiert als ein Indikator für die Bewegung der Moleküle, etwa so wie ein auf dem Wasser treibendes Holz durch sein Auf- und Niedersteigen die über die Oberfläche gehenden Wellenzüge anzeigt. Es verhält sich selbst so, wie wir das von einem Molekül im Innern eines Gases oder einer Flüssigkeit erwarten müssen, und man geht nicht zu weit, wenn man ausspricht, daß die wirkliche körperliche Existenz der Moleküle danach nicht mehr geleugnet werden kann.

In diesem Zusammenhange liegt das bedeutende allgemeine Interesse, das der Brownschen Bewegung zukommt.

Für die dispersen Systeme im besonderen aber bilden die in Betracht kommenden Erscheinungen den Ausgangspunkt einer Charakterisierung und Einteilung. Auf der einen Seite stehen die Moleküle, deren Verhalten in der Diffusion typisch zum Vorschein kommt und von der Erdschwere völlig unbeeinflußt ist; die entgegengesetzte Seite nehmen die suspendierten Teilchen ein, die nach der Formel von Stokes senkrecht fallen. Je größer die Moleküle werden, desto mehr tritt die Wirkung der Schwere hervor. Sie ist anfangs noch durch die Molekularbewegung kompensiert und die Teilchen zeigen die Brownsche Bewegung. Bei weiterer Vergrößerung schweben sie zunächst bewegungslos und kommen schließlich ins Fallen. Aber die seitlichen Impulse machen auch ihre Fallbewegung zuerst noch zu einer Zickzackbahn, bis sie endlich senkrecht herabsinken, wie eine Kugel fällt.

Damit läßt sich eine wichtige Abgrenzung durchführen: Das Gebiet, in dem die Molekularbewegung die Schwere überwiegt, umfaßt diejenigen dispersen Systeme, die wie Nebel und Rauch und die eigentlichen kolloiden Zerteilungen in Flüssigkeiten wegen ihres eigenartigen Verhaltens als etwas Besonderes betrachtet werden. —

Dieselben Kräfte, die die Bewegung in Gasen schwebender Partikel verursachen, und damit eigentlich jene besonderen Gebilde hervorbringen, spielen noch in anderer Weise eine Rolle für die Erscheinungsform der Materie. Wenn sich eine dampfförmige Substanz inmitten eines anderen Gases verdichtet, so müssen die Stöße seiner Moleküle die Zusammenballung zu größeren Teilchen stören und damit den Zerteilungszustand des verdichteten Produktes bestimmen. Das wird um so mehr geschehen, je häufiger die Zusammenstöße erfolgen, je kleiner also die freie Weglänge der Moleküle, zwischen denen die Verdichtung der Teilchen sich abspielt, ist. Die Weglänge aber wächst mit abnehmendem Druck und nimmt anderseits ab mit zunehmender Ausdehnung des Moleküls. Es ist daher zu vermuten, daß der Zerteilungsgrad eines durch Dampfverdichtung entstehenden dispersen Körpers mit dem Druck des fremden Gases wächst, und beim gleichen Druck mit abnehmender Größe der Moleküle ebenfalls abnimmt, und in der Tat ist es möglich, diese Wirkung an dem niederfallenden Material bei einem solchen Verdichtungsprozeß zu beobachten.

Werden die Dämpfe von Metallen, wie Arsen, Kadmium, Zink oder Schwefel, auch Wasser und ähnlichen Stoffen kondensiert, so entstehen zusammenhängende, feste oder flüssige Massen, wenn der Dampf nicht durch andere Gase verdünnt ist. Im anderen Falle scheidet sich je nach der Natur des Dampfes flüssiger oder fester Staub aus, und

dieser ist um so feiner, je kleiner die Menge des verdichtbaren zu der des fremden Gases ist, und wiederum in einem schweren wie Kohlendioxyd feiner als in einem leichten wie Wasserstoff. Ein instruktives Beispiel für den Effekt bildet auch die Tatsache, daß der Wasserdampf der Luft bei rascher Abkühlung im Sommer in Gestalt von Regen oder Hagel, im Winter oder in großen Höhen als Nebel oder Schnee niedergeschlagen wird: Die Aufnahmefähigkeit für Wasserdampf ist bei einer Temperatur von 20° mehr als dreimal so groß, wie bei 0°; das Verhältnis von Wasserdampf zur Menge der sonstigen Luftbestandteile Stickstoff und Sauerstoff wechselt also mit der Temperatur, und diese wirken um so stärker zerteilend auf die sich verdichtenden Wassermassen, je kleiner es ist.

4. Adsorptionswirkungen und elektrisches Verhalten von Rauch.

Als hochdisperses System besitzt ein Rauch eine außerordentlich entwickelte Oberfläche, und es gehen daher von ihm in großem Betrage jene Adsorptionswirkungen aus, die zu den charakteristischsten Eigenschaften fester Grenzflächen zählen.

Die Kernwirkung, die feine Staubteilchen auf die Nebelkondensation ausüben, tritt bei einem Rauch durch die ungeheure Vergrößerung der benetzbaren Oberfläche im ganzen Nebel in unter Umständen stark gesteigertem Maße auf.

Die Intensität und Hartnäckigkeit, mit der Nebel in industriereichen Gegenden, z. B. dem südlichen England, aufzutreten pflegen, hat ihren Grund nicht nur in den zufälligen klimatischen Verhältnissen, sondern ist zu einem guten Teil auf die Wirkung des Kohlenrauchs zurückzuführen, der die Kondensation des Wasserdampfes der Luft zu unendlich vielen und daher sehr kleinen,

sich sehr langsam absetzenden Tröpfchen verursacht. Ebenso ist die Verdichtung reaktionsfähiger Gase auf Rauchteilchen wohl der Anlaß jener intensiven Verbrennungsvorgänge, die man in den sogenannten Kohlenstaub- oder Mehlexplosionen vor sich hat.

Das Adsorptionsvermögen, das sich hier den Gasmolekülen gegenüber betätigt, erstreckt sich auch auf Gasionen und gibt eine Erklärung von dem elektrischen Verhalten eines Rauches.

Mancherlei Erfahrungen sprechen dafür, daß zwischen neutraler Materie und elektrisch geladenen Teilchen eine gegenseitige Adsorption stattfindet. Die Träger der elektrischen Ladung in Gasen diffundieren im Vergleich zu der Geschwindigkeit, mit der die Moleküle zweier Gase sich durchmischen, ziemlich langsam, und wahrscheinlich beruht dies darauf, daß sich Moleküle des Gases um Elektrizitätsteilchen scharen, ähnlich wie sich um ein elektrolytisches Ion andere Moleküle zu einem komplexen Ion sammeln können. Auch der Umstand, daß eine geringe Temperaturerniedrigung die Diffusionsgeschwindigkeit von Gasionen stark verringert, erweckt den Eindruck, daß auf ihnen durch Abkühlung Moleküle verdichtet werden, und ihre Funktion als Kerne bei der Nebelbildung deutet darauf hin, daß die Verdichtung schließlich bis zur Verflüssigung führen kann.

Wird anderseits ein ionisiertes Gas durch enge Röhren, etwa durch ein System enger Kanäle, wie sie ein Pfropfen Glaswolle darstellt, geblasen, so verliert es seine Ladung, indem die festen Wände Gasionen an ihrer Oberfläche adsorbieren.

Ein Rauch in einem von Ionen erfüllten Gas wirkt nun nicht anders als solch ein System mit großer Oberfläche. Die Träger der Ladung werden von Rauchteilchen adsorbiert und diese werden so zu großen Ionen, die sich von den langsam diffundierenden geladenen Molekül-

gruppen nur dadurch unterscheiden, daß sie ins Bereich ultramikroskopischer Sichtbarkeit gelangen können.

Ein Staubteilchen, das entweder kein Ion oder eine gleiche Anzahl negativer und positiver Träger erhält, bleibt neutral, während die anderen negativ oder positiv geladen erscheinen, je nachdem sie einen Überschuß von Ionen des einen oder anderen Vorzeichens aufgenommen haben.

Wird daher ionisierter Rauch, wie er von Verbrennungen oder von dem zwischen Metallelektroden brennenden Lichtbogen kommt, vor dem Ultramikroskop in ein elektrisches Kraftfeld im rechten Winkel zur Richtung der Schwerkraft gebracht, so bemerkt man Teilchen, die im Sinne des elektrischen Feldes sich quer durch das Gesichtsfeld bewegen und also positive Ladungen tragen, neben solchen, die sich in entgegengesetzter Richtung verschieben und damit negative Ladung anzeigen, während eine dritte Gruppe als neutrale Teilchen auf kurzen Strecken hin- und hergehen, soweit sie Brownsche Bewegung besitzen, oder senkrecht fallen.

Man kann, indem man wieder die von Stokes für das senkrechte Fallen aufgestellte Formel auch für die elektrische Verschiebung benützt, entweder die Teilchenladung oder den Teilchendurchmesser bestimmen und damit aufs neue zu einem Zahlenwert für N kommen.

Bezeichnet nämlich e die Ladung eines Teilchens, V das Potentialgefälle, in dem es sich bewegt, so würde nach dem Stokesschen Gesetz

$$V \cdot e = 6 \pi \eta r v$$

sein.

Als Wert für e wurde so in elektrostatischen Einheiten $4 \cdot 5 \; 10^{-10}$ gefunden, wodurch sich $N = 64 \cdot 10^{22}$ übereinstimmend mit den oben angeführten und nach anderen Verfahren bestimmten Zahlen ergibt.

Sowohl ein kleines wie ein großes Ion ist als ein von

einem starken elektrischen Feld umgebenes materielles Teilchen zu betrachten, und beide zeigen daher ein Verhalten wie ein geladener Konduktor gegenüber beweglichen Körpern in seiner Nähe. Das geladene Teilchen übt auf ungeladene eine vom Coulombschen Gesetz geregelte Anziehung aus und bewirkt dadurch eine Vergrößerung seiner eigenen Masse.

Elektrische Ladungen in einem rauch- und stauberfüllten Gas wirken also auf eine Teilchenvergrößerung hin, die schließlich, wenn die Schwere die Molekularbewegung überwiegt, zum mechanischen Fallen der Teilchen führt, sofern nicht das geladene Teilchen im Stromgefälle aus dem Gasraum entfernt wird.

Es hat nach neueren technischen Erfahrungen den Anschein, als ob wegen dieser Verhältnisse die Elektrisierung von Gasen zu einem wichtigen Hilfsmittel in dem Kampfe gegen die Rauch- und Staubplage werden kann, der der Menschheit durch die neuzeitliche Entwicklung der wirtschaftlichen Verhältnisse mit ihrer intensiven und auf enge Gebiete zusammengedrängten Lebensbetätigung auferlegt ist. Sprüht nämlich hochgespannte Elektrizität aus Spitzen, zu denen ausgedehntere Flächen den Gegenpol bilden, in staub- und rauchführende Gase, so wird, namentlich bei negativer Ladung der Spitzen, der Gasraum in weitem Bereich mit elektrischen Trägern erfüllt und als Folge davon eine rasche Niederschlagung des schwebenden Materials auf der entgegengesetzt geladenen Platte bewirkt, von wo es als schwereres Pulver oder zusammenhängende Masse entfernt werden kann. In großem Maßstabe, unter Anwendung von Spannungen bis zu 50 000 und 100 000 Volt durchgeführt, dient die Wirkung schon jetzt dazu, die Lebensluft, Landschaft und Landbau schädigenden Staubmassen, die bei manchen fabrikatorischen Verfahren — z. B. der Gewinnung von Zement — in die Atmosphäre treten, zu beseitigen, oder den Ver-

lusten an wertvollem Metall, das in den Rauchgasen der Schmelzhütten fortgeführt wird, zu begegnen. So wird Materie aus einem Zustand feinster Zerteilung, indem sie — noch selbst einem Gase ähnlich — mit anderen Gasen allen mechanischen Mitteln zur Zurückhaltung entgleitet, durch den elektrischen Verdichtungsprozeß in eine Form gebracht, in der sie erst eigentlich die Eigenschaften eines festen Körpers annimmt und als solcher erfaßt werden kann.

5. Zerteilung dichterer Materie.

Mechanische Zerteilung. Die bisher betrachteten dispersen Gebilde von der Art des Rauches und des Nebels wurden durch Verdichtung aus der molekularen Zerteilung des Gaszustandes erhalten. Es ist aber natürlich auch möglich, den entgegengesetzten Weg einzuschlagen und eine Zerteilung dichterer Formen der Materie in einem gasförmigen Medium vorzunehmen.

Eine Art Rauch entsteht, wenn Mehl oder Kohlenstaub verblasen, wenn also festes, bereits zerkleinertes Material in einem Gas emporgewirbelt wird, und Nebel, wenn Flüssigkeiten mechanisch zerstäubt werden.

Über das Verhalten und namentlich die Beständigkeit so erzeugter Suspensionen läßt sich jedoch von vornherein einiges aussagen.

Wir fanden die Grenze der mechanischen Teilbarkeit bei Dimensionen von etwa 0,5 μ, während die Brownsche Bewegung sogar in Flüssigkeiten an Teilchen von mehr als 1 μ Durchmesser schon nicht mehr wahrgenommen wird. Von den Faktoren aber, die nach der Stokesschen Gleichung die Molekularbewegung schwebender Teilchen und damit ihr Schweben selbst bestimmen, ist die innere Reibung in einem gasförmigen Medium wesentlich geringer als in einer Flüssigkeit, die Differenz zwischen den Dichten der Teilchen und des Mediums wesentlich größer,

und beides wirkt daher in dem Sinne, daß bei gleicher Teilchengröße das Fallen erleichtert ist.

Die Verhältnisse liegen also sehr ungünstig, wenn es sich darum handelt, durch mechanische Zerteilung zu beständigen dispersen Systemen in Gasen zu gelangen, und in der Tat wird man selten beobachten, daß ein aufgewirbelter Staub sich mit derselben Hartnäckigkeit schwebend erhält, wie ein durch Verdichtung entstandener Rauch oder Nebel.

Zerstäubung durch Gasentwicklung aus festen Massen. Einer besonderen Art von Zerteilung kompakter Materie, die unter Umständen Staub von rauchartiger Feinheit liefert, soll indessen noch gedacht werden, da sie wahrscheinlich auch als Naturvorgang eine Rolle spielt.

Eine feste Masse, aus deren Innerem eine lebhafte Gasentwicklung besonders infolge chemischer Veränderungen erfolgt, an denen sie selbst beteiligt ist, erfährt oft eine viel weitergehende Zerkleinerung, als sie durch äußere mechanische Einwirkung erzielt werden kann. Man kann das etwa bei der Zersetzung von Oxalaten oder Karbonaten beobachten, die beim Erhitzen unter Abgabe von Kohlendioxyd zu feinstem Metalloxyd- oder Metallpulver zerstäuben; ein äußerst feiner weit fortgetragener Staub entsteht auch, wenn man trockenes Kaliumpermanganat erhitzt, das sich zu Sauerstoffgas und festen Oxyden zersetzt.

Auf einem ähnlichen Vorgang nun beruht vermutlich die Entstehung des Aschenstaubes bei vulkanischen Ausbrüchen. Silikatgesteine nehmen unter hohem Druck, wie er im Innern von Vulkanen herrscht, Wasserdampf in fester Lösung auf. Werden solche Gesteine ausgeschleudert, so entweicht infolge der plötzlichen Druckentspannung der Wasserdampf, indem gleichzeitig das feste Material zu feinstem Pulver auseinandergerissen wird.

Der feine Staub wird bei einem heftigen Ausbruch hoch emporgeschleudert und da er in gleichem Sinne wie die Erde elektrisch geladen ist, von ihr abgestoßen und am Niedersinken verhindert. Er wird so, vielleicht auch infolge der gegenseitigen elektrischen Abstoßung seiner Teilchen, lange und in riesigen Höhen der Atmosphäre schwebend erhalten und oft als Ganzes über weite Strecken fortgeführt.

Besonders auffällig war dies bei dem Staub vom Ausbruch des Krakatoa im Jahre 1883, der während mehrerer Jahre in der Atmosphäre schwebte und die als „roter Schein" bekannten eigenartigen Sonnenuntergangserscheinungen verursachte. Sie waren darauf zurückzuführen, daß die feinen Staubpartikeln eine viel intensivere Beugung und Absorption von Licht verursachten als die Atmosphäre sonst. Der Staub lieferte auch das Material zu den „leuchtenden Nachtwolken", die damals nach Sonnenuntergang beobachtet wurden. Die Strahlen der in gewisser Tiefe unter dem Horizont stehenden Sonne erreichen die dichteren Schichten der Erdatmosphäre nicht mehr; jener Staub aber schwebte so hoch, daß er noch lange von der Sonne beleuchtet wurde. Man hatte daher in dem Aufleuchten jener Wolken eine Art Tyndallphänomen großen Stiles vor sich, wie denn überhaupt in dem optischen und elektrischen Verhalten des vulkanischen und kosmischen Staubes typische Eigenschaften disperser Zerteilungen fester Materie in gasförmigen Mitteln zutage treten. —

Elektrische Zerstäubung. In diesem Zusammenhang müssen auch gewisse elektrische Zerstäubungsmethoden betrachtet werden, deren beobachtbare Produkte allerdings sicherlich teilweise durch Verdichtung aus Zerteilungen von molekularem Grade entstehen. Sie können speziell auf Metalle Anwendung finden und sind namentlich für die praktische Herstellung von feinen

Metallzerteilungen in Flüssigkeiten von Bedeutung. Das Wesen der ihnen zugrunde liegenden Vorgänge ist aber in gasförmigen Medien besser erkennbar als in Flüssigkeiten.

Unter elektrischer Zerstäubung eines Metalls wird hier die Überführung einer kompakten Masse in eine feinzerteilte verstanden, wenn sie unter Anwendung elektrischer Hilfsmittel zustande kommt, ohne daß dabei der spezielle Mechanismus berücksichtigt werden soll.

Tatsächlich führen eine Reihe ihrer Natur nach ganz verschiedener elektrischer Vorgänge zu einer solchen Zerteilung. Mehr nebenher sei als Beispiel eines solchen die Zerstäubung galvanisch glühender Drähte erwähnt, welche die häufig zu beobachtende Schwärzung des Glases von Metallfadenlampen verursacht, aber in ihrem Wesen nicht ganz aufgeklärt ist. Möglicherweise beruht sie darauf, daß beim Heißwerden Elektronen aus dem Metall austreten und dabei Materie in feinster Zerteilung geradeso mitreißen, wie Gasmoleküle dies tun, die durch chemische Zersetzung aus festen Körpern sich entwickeln. Als elektrische Zerstäubung wird auch die Erzeugung von Metallnebeln im elektrischen Lichtbogen angesehen, obwohl es sich dabei offensichtlich mehr um einen thermischen Vorgang handelt; denn bekanntlich ist die Entladungsform, die als elektrischer Bogen bezeichnet wird, durch intensive Licht- und Wärmeentwicklung charakterisiert und die Verdampfung der Elektroden ist die Voraussetzung für die Aufrechterhaltung des Bogenstroms. Wenn daher ein Lichtbogen zwischen Metallelektroden entzündet wird, so sendet er Dampf aus, wie daran erkannt werden kann, daß sein Licht das Spektrum des vergasten Metalls gibt, und zwar ist es hauptsächlich der positive Pol, der dabei verflüchtigt wird. Der Temperaturabfall ist aber in der unmittelbaren Nähe des Bogens sehr groß und so verdichtet sich der Dampf alsbald zu Rauch, mit

ultramikroskopischen und mikroskopischen Teilchen, die sich teilweise in elektrisch geladenem Zustand befinden, da sie durch Adsorption im Lichtbogen erzeugte Gasionen aufnehmen. An solchem Material wurde z. B. zuerst, wie schon erwähnt, die Brownsche Bewegung von Rauchteilchen untersucht.

Ein ausgesprochen elektrisches Phänomen dagegen ist eine Desaggregation kompakter Materie, die unter etwas anderen Bedingungen durch den elektrischen Strom herbeigeführt wird.

Wenn eine Entladung in stark verdünnten Gasen in der Form des Glimmstroms zwischen Metallelektroden übergeht, so wird die negative Elektrode zerstäubt, indem Material von ihr fortgeführt und auf den Gefäßwandungen als spiegelnde, aber ultramikroskopisch auflösbare Metallhaut niedergeschlagen wird.

Sehr wahrscheinlich hat man es hier mit einer molekularen Zerteilung durch Kräfte, die die Moleküle oder Atome des festen Elektrodenmetalls unmittelbar erfassen, und einer nachträglichen Verdichtung aus diesem Zustande zu tun. Denn auf die Kathode fliegen mit großer kinetischer Energie geladene Gasatome zu, die durch die mechanische Stoßkraft ihres Aufpralls einzelne Atome des Metalls in den Gasraum schleudern. Allmählich verlieren diese die von jenen Trägern des Glimmstroms übernommene Bewegungsenergie, bleiben im Gasraume stecken und verdichten sich zu Teilchen, die in Gestalt zusammenhängender Häute auf den Wänden abgelagert werden.

Das zerstäubte Material ist nicht schwebend beobachtbar, da die Bedingungen für seine Niederschlagung zu günstig sind. Ist doch vor allem in dem verdünnten Gas die freie Weglänge der Moleküle sehr groß, und daher die innere Reibung des Mediums, von der das Schweben suspendierter Teilchen abhängt, sehr gering, ganz abgesehen davon, daß zwischen Elektrode und Wand ein elektrisches

Feld besteht, durch welches, wie wir wissen, Rauch- und Staubteilchen aus einem Gasraum entfernt werden.

Die Beschaffenheit des ursprünglichen Rauches und die Wirksamkeit der Faktoren, die dafür bestimmend sind, lassen sich aber am Aussehen und Verhalten der Beschläge erkennen, die als spezifische disperse Gebilde betrachtet werden müssen. Ähnlich konnten ja aus den niedergefallenen Rauchteilchen und Nebeltröpfchen Bildungsbedingungen und Eigentümlichkeiten der Zerteilungsart im Gas beurteilt werden, und wie dort lassen hier die charakteristisch differenzierten Beschläge erkennen, daß der Zerteilungsgrad mit zunehmender innerer Reibung des Füllgases ebenfalls zunimmt. Es herrschen also selbst bei kleinen Gaskonzentrationen und bei diesem besonderen Verdichtungsvorgang dieselben Bedingungen wie bei der Dampfverdichtung in gasförmigen Mitteln von wesentlich höherem Druck, so daß hier offenbar ein die Erscheinungsform disperser Materie bestimmender Umstand allgemeiner Natur vorliegt.

S t r u k t u r e n. Hiermit ist zugleich ein Gebiet von Erscheinungen betreten, die einen selbständigen Charakter zu haben scheinen, zuletzt aber doch auf den Übergang hochdisperser Stoffe in Zustände noch größerer Kondensation hinauskommen, nämlich das Auftreten fester Stoffe in bestimmten S t r u k t u r e n oder B i l d u n g s f o r m e n.

Bei solchen tritt das Medium, welches sich zwischen den dispersen Teilen befindet, als augenfälliger Bestandteil des Systems gänzlich zurück, die besondere Erscheinungsform aber wird oft nur verständlich, wenn der Verdichtungsvorgang im Medium berücksichtigt wird.

Als instruktives Beispiel kann in dieser Beziehung, wenn Flüssigkeiten als Bildungsmedium vorläufig noch außer Betracht bleiben sollen, die Entstehung einer eigenartigen Erscheinungsform des Silbers aufgeführt werden, die sich als Haar- oder Moossilber in der Natur findet

und durch Einwirkung von Wasserstoff auf erhitztes Schwefelsilber künstlich zu erhalten ist. Sie verdankt ihr Auftreten einer langsamen Kondensation aus dem Übersättigungszustand, der sich als Folge einer zu einem festen Stoff führenden Reaktion im Gasraum einstellt. Nichtflüchtiges Silber scheidet sich hier aus dem Dampf des etwas flüchtigen Schwefelsilbers ab und befindet sich daher vorübergehend in einem Zustand molekularer Zerteilung, wie er der Gasform eigen ist, ohne jedoch dessen Temperatur zu haben. Infolgedessen tritt Verdichtung ein, die besonders durch schon vorhandene Silberkeime ausgelöst und an bestimmte Stellen geleitet wird, und das bewirkt, daß das ausgeschiedene Metall sich in langen Haaren absetzt. Es ist nach den früheren Ausführungen verständlich, daß die Anwesenheit am Vorgang unbeteiligter Gase von Einfluß auf die Abscheidung ist. Namentlich beeinflußt die Zähigkeit des Mediums einerseits die Geschwindigkeit der Ausscheidung, wie sie anderseits den Zerteilungsgrad des ersten Kondensates vermehrt, so daß im einzelnen mannigfaltige Abstufungen innerhalb derselben typischen Struktur möglich sind. —

Vorgänge noch ganz anderer Art lassen sich hier anreihen. Wenn ein fester Stoff aus einer festen Verbindung durch Entfernung der übrigen Bestandteile abgeschieden wird, ohne daß eine vorübergehende Verflüssigung des einen oder des anderen eintritt, so kann dieser Prozeß ebenfalls als eine Verdichtung aus molekularer Zerteilung angesehen werden und zu Strukturen führen, die mit den Bedingungen und namentlich der Anwesenheit fremder Stoffe zwischen den sich kondensierenden Molekülen variieren.

Unter diesen Gesichtspunkten wird auch verständlich, daß manche Stoffe bei der Zersetzung fester Verbindungen in einer bestimmten Form erscheinen, die man ihnen sonst nicht erteilen kann und die sie wohl mitunter zur

Verwendung für den einen oder anderen Zweck besonders geeignet macht. So ist bekannt, daß bei der Hitzezersetzung von Magnesiumnitrat, -hydroxyd, -karbonat usw. zwar im chemischen Sinne immer das gleiche Magnesiumoxyd, dieses aber in gänzlich verschiedener Beschaffenheit erhalten wird, indem z. B. das Oxyd aus dem Nitrat als körniges und dichtes Pulver, das aus dem Karbonat als die lockere und leichte ‚magnesia usta' auftritt; Thoroxyd aus Thornitrat hat die lose und feinfaserige Form, in der allein es für Glühkörper verwendet werden kann; aus Sulfat und Hydroxyd wird es dicht und weder chemisch lösbar noch auf andere Weise in Wasser zerteilbar ausgeschieden, während es aus Oxalat in so feiner Zerteilung entsteht, daß es, wie unten gezeigt wird, leicht in Wasser zur kolloiden Lösung zerteilbar ist; und ähnliche Beispiele wären noch in großer Zahl beizubringen.

Die durch Verdichtungsprozesse dieser Art entstehenden Abscheidungsformen entsprechen selten den letzten Kondensationsstadien des Stoffes. Es sind disperse Gebilde, die sich meist vor allem durch die Größe und Art ihrer Oberflächenentwicklung von den kompakten Stoffen unterscheiden und dadurch ihr Verhalten vorgeschrieben bekommen. Die Entfaltung einer Oberfläche bedeutet eine Arbeitsleistung, und so besitzen diese dispersen Strukturen einen höheren Energiegehalt, der auf die verschiedenste Weise durch Messung festgestellt, unter Umständen aber in auffälliger Weise unmittelbar zum Vorschein kommen kann. So gehen gewisse stark disperse Arten von Chromoxyd, die durch Zersetzung fester Verbindungen gewonnen werden, unter Glüherscheinungen plötzlich in dichtere Formen über, indem die Oberflächenenergie des dispersen Zustandes sich in Wärme umsetzt. Häufiger treten die Zustandsänderungen nur langsam ein, so daß schon vollkommene Stabilität vorgetäuscht wird. Unter allen Umständen aber sind die Strukturen als di-

sperse Gebilde der Veränderlichkeit unter dem Druck der Oberflächenenergie unterworfen. —

Wie man zu dispersen Systemen mit gasförmigem Mittel auch vom kompakten Zustand aus gelangen kann, so ist die Entstehung von Strukturen nicht nur auf dem Wege der Verdichtung, sondern auch dem der Zerteilung möglich. Charakteristisch ist dann, daß das entstehende Gebilde entweder als Ganzes einen größeren Raum einnimmt, oder infolge weitgehender Auflösung in Einzelteile eine größere Oberfläche aufweist als der ursprüngliche Körper, daß aber die dispersen Teile noch in einer Verbindung miteinander stehen und daher auch die Oberfläche in sich zusammenhängt.

Um auch hier auf konkrete Beispiele zu kommen, sei an die oben erwähnte Zerstäubung von Silikaten angeknüpft, die infolge der plötzlichen Entspannung des unter Druck aufgenommenen Wasserdampfes eintritt und die Ursache der Entstehung des vulkanischen Staubes ist. Derselbe Vorgang kann bei langsamem Verlauf zur Entstehung von Strukturen führen. In der Natur finden sich gewisse Silikate, die Zeolithe, zu deutsch „Schwellsteine", in denen Wasser auch bei gewöhnlichen Bedingungen gelöst zu sein scheint. Sie haben die Eigenschaft, sich beim Erhitzen durch Abgabe von Wasserdampf stark aufzublähen und dabei voluminöse, lockere, noch zusammenhaltende Körper zu geben, deren disperse Beschaffenheit auf den ersten Blick ersichtlich ist. Andere feste Stoffe, die sich unter Gasentwicklung und Bildung fester Produkte zersetzen, liefern die gleiche Erscheinung noch viel auffallender. Bekannt ist das Verhalten von Rhodanquecksilber, das bei gelindem Erhitzen aus sich selbst, wurmartig sich windend, auf das Vielfache seines ursprünglichen Volumens anschwillt und zu der Spielerei der „Pharaoschlangen" Anwendung gefunden hat. Ähnliches beobachtet man, wenn manche Sorten von natürlichem

Graphit nach Befeuchtung mit oxydierenden Substanzen erhitzt werden: Kompakte Stücke des Minerals stoßen eigentümliche, wurmförmig sich ringelnde Gebilde von graphitischem Kohlenstoff aus; die ganze Masse zerfällt unter ungeheurer Volumenvergrößerung zu einem Haufwerk charakteristisch und regelmäßig geformter Einzelindividuen, und deren Material verrät seinen Aufbau aus äußerst feinen Teilchen durch eine auffallende Plastizität, vermöge deren es sich leicht in beliebige Formen drücken läßt.

Es ist wohl kein Zweifel, daß dieselbe Ursache, die hier so übertriebene Erscheinungen veranlaßt, nämlich der mechanische Druck eines im Innern dichter Massen entwickelten Gases auf Stoffe, die durch Zerlegung jener entstehen, auch bei Entwicklung organischer Formen eine Rolle spielt, doch kann das hier nicht näher verfolgt werden.

Achte Vorlesung.

Disperse Systeme mit flüssigen Medien.

1. „Kolloide."

Unter den dispersen Formen der Materie sind diejenigen, an deren Aufbau ein flüssiges Zerteilungsmittel beteiligt ist, wegen der Mannigfaltigkeit ihrer besonderen Arten, wegen ihrer Verbreitung und Rolle im Haushalt der Natur, und auch wegen ihrer gewerblichen Bedeutung die wichtigsten.

Man hat ihnen alle die verschiedenen Gebilde zuzuzählen, die mit den Namen Suspension und Emulsion, Sol und Gel, Aufschlämmung und Aufquellung, Brei und Teig, Gallerte, Schleim u. a. m. belegt werden. Unter diesen aber stehen wieder diejenigen ihrem Interesse nach obenan, die das Gebiet der eigentlichen Kolloide ausmachen, wenn dieses auch nicht scharf von anderen

flüssigen Zerteilungen abgegrenzt werden kann. Was man unter Kolloiden zu verstehen hat, wird sich bei ihrer näheren Beschreibung herausstellen. Vorausgeschickt sei nur eines: der weniger strenge Sprachgebrauch bezeichnet solche Stoffe schlechthin als Kolloide, die vorwiegend oder auch nur im besonderen Falle im kolloiden Zustand auftreten. Demgegenüber darf nicht außer acht gelassen werden, daß ein Kolloid immer nur ein Gebilde, das aus mehreren Teilen aufgebaut ist, darstellt, ein System, in dem ein zweiter Stoff mit einer Flüssigkeit in der eigenartigen mikroheterogenen Anordnung zusammengefügt ist, die schon oben beschrieben wurde. Nur das zweiphasige System ist das Kolloid, und es ist, wenn man die disperse Phase allein so benennt, eine Begriffsübertragung aus Bequemlichkeit, derjenigen zu vergleichen, die uns ein Salz als Elektrolyt bezeichnen läßt, obwohl ein solches erst dadurch, daß es in Wasser gelöst wird, den eigentlichen Elektrolyten, die stromleitende Lösung, gibt.

Der hervorragende Platz, den die Kolloide unter den dispersen Systemen einnehmen, erklärt sich zu einem Teil daraus, daß sie verhältnismäßig beständig auftreten und zugleich sehr mannigfaltige Eigenschaften zur Geltung bringen können. Damit hängt ihr Vorhandensein in der Natur zusammen, dadurch werden sie zugleich zu einem besonders geeigneten Untersuchungsobjekt, wo es gilt, Aufschlüsse über die Besonderheiten der Materie in den Zuständen größerer Zerteilung zu gewinnen.

In der Natur kommen Kolloide an den allerverschiedensten Stellen vor.

Kolloide Systeme bilden die meisten tierischen und pflanzlichen Säfte und das Material des lebenden Gewebes. Zellen und Zellinhalt, Milch und Blut und wichtige Bestandteile unserer Nahrungsstoffe sind Kolloide. Die kolloide Beschaffenheit des materiellen Substrates ist einer der grundlegenden Faktoren, vielleicht der maß-

gebendste für die physikalische Eigenart der organischen Struktur. Die chemischen Vorgänge im Organismus spielen sich daher großenteils an Kolloiden ab, und das ist der Grund, warum sie oft, gegenüber dem, was im Reagenzglas beobachtet wird, weitgehend verändert erscheinen. Es ist darum auch nicht zufällig, wenn in altbewährten Medikamenten der wirksame Stoff im kolloiden Zustand gefunden wird und in neuerer Zeit der Arzneimittelschatz durch ungezählte kolloide Präparate eine systematische Bereicherung erfährt.

Da viele Produkte, die aus organischen Materien gewonnen werden — ich nenne Zellulose, Stärke, Eiweiß und ihre chemischen Abbauprodukte, weiter Gummi und Kautschuk, Gelatine und Leim —, ebenfalls typische Kolloide sind, spielen deren allgemeine Eigenschaften eine Rolle in den zahllosen Industrien, die sich mit ihnen befassen.

Auch in der unbelebten Natur fehlen sie nicht. Sie bilden Bestandteile des Quellwassers und der Ackererde und haben einen erst in neuerer Zeit vollgewürdigten Anteil an zahlreichen geologischen Prozessen, wie sie auch für die gewerbliche Verwertung vieler mineralischer Stoffe von Wichtigkeit sind.

Durch solche Ausblicke erscheint die Beachtung gerechtfertigt, die gerade diese dispersen Systeme in der experimentellen und theoretischen Forschung der neuesten Zeit gefunden haben. Ihre Bearbeitung wird wesentlich erleichtert durch die Möglichkeit, eine große Menge leidlich beständiger kolloider Systeme von verschiedenster Art und nach verschiedensten Methoden künstlich hervorzubringen, so daß der Forscher nicht ausschließlich auf Objekte, die von der Natur dargeboten werden, angewiesen ist. Produkte aber, die aus der präparierenden Hand des Chemikers hervorgehen, pflegen einheitlicher und besser definiert zu sein als natürliche Materialien, da sich die Reinheit der stofflichen Komponenten kontrollieren und

in den Bildungsbedingungen die Vorgeschichte eines Präparates weit zurückverfolgen läßt.

Das fast plötzliche Anschwellen der Literatur über Kolloide, das die letzten Jahre gesehen, und das, wie gestanden werden muß, nicht nur Gehaltvolles zutage gefördert hat, der an unzähligen Einzelheiten geführte Nachweis kolloider Erscheinungen in den verschiedensten Klassen von Naturvorgängen, kann den Eindruck erwecken, als ob hier eine ganz neue Erkenntnis auf den Plan getreten sei. Das ist nicht in dem Maße der Fall, als es den Anschein hat.

Wenn man es angesichts der Ausdehnung, die die wissenschaftliche Lehre von den Kolloiden gewonnen hat, heute zweckmäßig findet, der „Kolloidchemie" fast den Rang einer selbständigen Wissenschaft einzuräumen, so sind die Grundlagen der heutigen Entwicklung doch ziemlich weit zurück zu suchen. Sie wurden vor einem halben Jahrhundert in merkwürdiger und bewundernswerter Breite von Thomas Graham gelegt. Der britische Forscher, der 1805 in Glasgow geboren wurde und 1869 als Münzmeister von England starb, nachdem er in mehr als 40jähriger wissenschaftlicher Arbeit der Chemie in den verschiedensten Zweigen eine Fülle wichtigster Entdeckungen geschenkt und Wege des Fortschrittes angebahnt hatte, gab auch den fundamentalen Erscheinungen in kolloiden Systemen nicht nur ihre Namen, sondern auch eine allgemeine Begriffsbestimmung, die den folgenden Dezennien vollauf genügte, das Gebiet zu übersehen, und noch heute einen vorteilhaften Standpunkt bietet, um wesentliche Merkmale kolloider Zerteilungen zu erfassen.

Es ist daher nicht nur historisch besehen billig, auch hier die Eigentümlichkeiten, wie sie Graham erschienen, zum Ausgang einer Charakterisierung der Kolloide zu nehmen, obschon sich herausstellen wird, daß nur ein Teil der kolloiden Systeme dadurch zutreffend beschrieben wird.

2. Allgemeine Charakteristik der Kolloide nach Graham.

Von der Entstehungsweise, der Eigenart und dem Verhalten disperser Systeme in einem gasförmigen Medium erhielten wir ein übersichtliches Bild, als wir die Materie über die verschiedenen Stufen der Verdichtung von der molekularen Zerteilung des Gaszustandes bis hin zu den zusammenhängenden Strukturen verfolgten. Es entspricht diesem Verfahren, wenn die Betrachtung der Gebilde mit flüssigen Dispersionsmitteln vom gelösten Zustand ausgeht.

Diffusion in Flüssigkeiten. Die charakteristischste Eigenschaft des gelösten Stoffes ist sein Diffusionsvermögen. Der lösliche Stoff wandert in der Flüssigkeit geradeso von Stellen höherer zu solchen niederer Konzentration, bis überall die gleiche Verteilung eingetreten ist, wie sich der flüchtige Stoff in dem dargebotenen Raum unter der Wirkung seiner Dampftension ausbreitet. Die Geschwindigkeit, mit der er diffundiert, ist, wie das oben im Zusammenhang dargelegt wurde, aus der Konzentrationsänderung mit der Zeit unmittelbar feststellbar. Sie erweist sich wesentlich kleiner als bei Gasen, nimmt aber wie diese mit der Temperatur stark zu und variiert im übrigen beträchtlich mit der Natur des Stoffes.

Indem er diesen Unterschieden nachging, gelangte Th. Graham (1861) zu einer berühmt gewordenen Klassifikation der Stoffe und zur ersten Abgrenzung eines Gebietes von Erscheinungen, die jetzt in die Lehre vom kolloiden Zustand einbezogen werden.

Das Diffusionsvermögen verschiedenartiger löslicher Stoffe ist in ähnlich weiten Grenzen abgestuft wie der Dampfdruck flüchtiger. Wie es möglich ist, durch diesen in den Operationen des Destillierens und Sublimierens verschiedene Stoffe zu trennen, so läßt sich auch auf Grund der Diffundierbarkeit eine Scheidung vornehmen,

und wie den leichtflüchtigen Stoffen schwerflüchtige und praktisch nichtflüchtige gegenüberstehen, so treten neben schnell diffundierende, wie einfache Salze, Zucker, Alkohol usw., äußerst langsam wandernde, wie Tannin, Leim und andere Materien, die aus der Natur bezogen oder künstlich dargestellt werden können.

Die Verschiedenheit wird experimentell noch mehr herausgearbeitet, wenn gewisse halbdurchlässige Scheidewände zu Hilfe genommen werden. Treten doch auch bei Gasen die Unterschiede in der Fähigkeit zu diffundieren, deutlicher zutage, wenn die Diffusion durch engporige Wände erfolgen muß, als wenn die Gase unmittelbar sich mischen können.

Als solche Diffusionsmembranen für gelöste Stoffe können allerhand gallertartige Massen dienen; vom praktischen Standpunkt haben sich tierische Blase und das künstliche Pergamentpapier am geeignetsten erwiesen. Das letztere besteht aus Zellulose, die durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure oberflächlich in das schleimige Amyloid verwandelt ist. Dünnes Schreibpapier hat einen ähnlich beschaffenen Überzug in Gestalt von gelatinösem Aluminiumhydroxyd und Harzsäuren, die ihm bei der Operation des „Leimens" einverleibt wurden, und kann daher auch als Membran benutzt werden.

Das Trennungsverfahren, das von Graham auf dieser Grundlage aufgebaut worden ist, heißt „Dialyse"; seine Ausführungsformen werden später behandelt, hier genügt es festzustellen, daß es Graham die Methode lieferte, um die Stoffe als diffundierende und nichtdiffundierende in zwei Klassen zu teilen. Natürlich ist das nur eine Unterscheidung nach der Größenordnung einer gemeinsamen Eigenschaft, aber die Einteilung hat sich als besonders fruchtbar erwiesen, weil mit dem Verhalten bei diesem Verfahren andere Eigenschaften ursächlich verbunden sind oder parallel gehen.

Kristalloide und Kolloide. Vergleicht man die Stoffe nach ihrer Diffundierbarkeit, so fällt vor allem auf, daß die rasch diffundierenden Stoffe zugleich diejenigen sind, die als feste Körper leicht kristallisieren und unmittelbar aus der Lösung Kristallformen annehmen, geradeso wie sie direkt aus dem festen kristallinen Zustand in die Lösung übergehen; sie werden um dieser Eigentümlichkeit willen geradezu „Kristalloide" genannt.

Die nicht oder nur sehr langsam durch Membrane diffundierenden Stoffe dagegen verwandeln sich allmählich über einen gallertartigen Zustand in feste Körper ohne kristallische Struktur. „Da der Leim (κόλλα) als der Typus der Substanzen dieser Klasse erscheint", schlug Graham vor, „sie als Kolloidsubstanzen zu bezeichnen und ihre eigentümliche Aggregatform als den Kolloidzustand der Materie."

Während kristalline Körper starr sind und eine äußere Pressung auf ihnen keinen Eindruck zurückläßt, erscheinen die Kolloidsubstanzen, nachdem sie aus der flüssigen Zerteilung ausgeschieden sind, wie in einem Übergangsstadium zwischen Flüssigem und Festem. Auf der einen Seite nämlich sind sie bildsam und können nach der Art fester Stoffe in Formen gebracht werden, die sie nach dem wirklichen Festwerden beibehalten, auf der andern vermögen sie selbst als Medium für die Diffusion gelöster Stoffe zu dienen.

Noch charakteristischer ist ein anderes Merkmal des kolloiden Zustands.

Ein kristalliner Körper ist, von Fällen abgesehen, in denen polymorphe Stoffe sich außerhalb ihres Existenzgebietes befinden, in einem stabilen Zustand. Substanzen, die diese Erscheinungsform angenommen haben, behalten sie, wenn die äußeren Umstände sich nicht ändern, bei, und höchstens kann noch eine Vergrößerung des kristallinen Kornes eintreten, die eine für ihre Beschaffen-

heit meist nicht sehr wesentliche Veränderung herbeiführt.

Kolloide dagegen sind instabile Gebilde. Man könnte sie in dieser Hinsicht unterkühlten Schmelzen mit Einschluß der amorphen Körper, oder am ehesten übersättigten Lösungen vergleichen, wenn sie sich nicht von letzteren dadurch unterscheiden würden, daß nicht immer ein unvermittelter Übergang in stabilere Zustände — in der Art etwa wie die übersättigte Lösung das Gleichgewicht aufsucht — erfolgt.

Von der übersättigten Lösung führt der Ausscheidungsvorgang direkt zur gesättigten Lösung von ganz bestimmter Konzentration, während der Überschuß, der in der Lösung vorhanden war, als Bodenkörper auftritt. Bei den flüssigen kolloiden Zerteilungen, den „Solen", wie sie auch seit Graham heißen, vollzieht sich ein stetiger Übergang zu gallertigen und weiterhin festen, amorphen, mitunter glasartigen Substanzen, den „Gelen".

Man spricht von „Hydrosolen" und „Hydrogelen", sobald Wasser das Medium ist, von „Organosolen" und speziell etwa „Alkoholosolen" und entsprechenden Gelen, sobald organische Flüssigkeiten als Lösungsmittel beteiligt sind.

Besonders die Hydrosole nun nehmen allmählich, wenn auch mehr oder minder langsam eine „pektöse" Form an, oder sie „koagulieren", um weitere, von Graham eingeführte Bezeichnungen zu gebrauchen; „ihre Existenz ist eine fortgesetzte Metastase", lautet sein Ausdruck, mit dem auf die andauernde Zustandsänderung, in der sie sich befinden, hingewiesen werden soll.

Im Wesen unterscheiden sich kolloide und eigentliche Lösungen auch noch darin voneinander, daß die Auflösung und Ausscheidung einer kristalloiden Substanz stets ein vollkommen reversibler Vorgang ist, wie es der Einstellung des in der Löslichkeit definierten Gleich-

gewichtes zwischen Lösung und Löslichem gemäß ist. Sole und Gele dagegen können entweder „reversibel" oder „irreversibel" sein, d. h. ein aus dem Sol ausgeschiedenes Gel kann wieder in flüssige Zerteilung gebracht werden, oder es ist dies nicht möglich und der Vorgang findet nur in einer Richtung statt. Trifft ersteres zu, so muß nicht notwendig einfache Berührung mit Wasser genügen, um ein Gel in das Sol zurückzuverwandeln, wie bei Gummi, einem typischen Gel, oder bei Gelatine, deren Zerteilung wenigstens beim Erwärmen erfolgt. Oft ist der Zusatz einer kleinen Menge fremden Stoffes nötig, um die Verflüssigung zu bewirken, und da ein solcher Vorgang, wennschon rein äußerlich, dem gleicht, der bei der peptischen Verdauung von Eiweiß sich abspielt, so spricht man von einer „Peptisation" — alles Erscheinungen, von denen später noch ausführlicher die Rede sein wird.

Bei einer solchen Zerteilung des festen Gels zum flüssigen Sol tritt noch wieder ein Unterschied gegenüber dem Verhalten fester Kristalloidsubstanzen zutage, der dem verschiedenen Verlauf der Ausscheidung entspricht. Der zu zerteilende Stoff nimmt zuerst Flüssigkeit in sich auf und erfährt eine Quellung, während der feste, regelrecht lösliche Stoff, soweit er noch nicht oder nicht mehr in Lösung gegangen ist, fest und kristallinisch bleibt und nicht vom Lösungsmittel durchtränkt wird.

Angesichts der Unterschiede zwischen Kristalloiden und Kolloiden, die bei einer Gegenüberstellung wie der vorstehenden hervortreten, prägte Graham auf die beiden „Klassen" von Stoffen das geflügelte Wort: „Sie erscheinen wie verschiedene Welten der Materie." Es kann kaum bezweifelt werden, daß bei seiner Unterscheidung der Gedanke an den Gegensatz zwischen organischen und unorganischen Vorgängen irgendwie im Hintergrunde stand. Die beiden Arten von Materie erschienen ihm verschieden

wie das Material eines Minerals und das einer organisierten Masse, und der eigentümliche physikalische Zustand, die langsame Stetigkeit, mit der sich Änderungen in ihm vollziehen, gerade für Substanzen erforderlich, die an den Prozessen in organisierten Wesen teilnehmen.

Aber es kann nicht genug betont werden, daß Grahams Einteilung, wie ihm selbst sehr klar war, nur extreme Fälle trifft. Zwischen beiden Klassen finden sich zahlreiche Übergänge über alle möglichen Grade, in denen sich das Eigentümliche der äußersten Glieder abstuft, und die Fähigkeit, die eine oder andere Form anzunehmen, kommt organischen und unorganischen Stoffen in gleicher Weise zu. Der kolloide Zustand ist nicht an bestimmte Voraussetzungen über die stoffliche Natur gebunden, wenngleich geringere chemische Aktivität und größeres Molekulargewicht ihn zu begünstigen scheinen, sondern er stellt einen allgemeinen Zustand der Materie dar.

Grahams Charakteristik dieses Zustandes erfaßt unter den Kolloiden nur eine Klasse von Systemen, nämlich eben die, als deren Vertreter der Leim gelten kann und zu denen die natürlichen kolloiden Gebilde gehören. Neben diesen aber existieren zahlreiche andere disperse Systeme in flüssigen Mitteln, an denen ganz andere Eigenschaften sich dem unmittelbaren Eindruck aufdrängen. Sie verdanken meist der Kunst des Chemikers ihr Dasein und sind vielfach weniger haltbar, so daß ihr Auftreten in der Natur höchstens ein vorübergehendes sein könnte.

Gerade an ihnen aber konnte eine Reihe wichtigster Verallgemeinerungen abgeleitet werden und es sollen daher in der folgenden Vorlesung eine Anzahl Darstellungsmethoden künstlicher Kolloide vorgeführt werden.

Anmerkung. Ein Hinweis auf die Literatur über Kolloide, der in dieser Vorlesung angezeigt wäre, findet sich am Schluß des Buches.

Neunte Vorlesung.

Die Darstellung von Kolloiden.

1. Verdichtung aus molekularer Zerteilung.

Allgemeine Grundsätze und Verfahren.

Unter den Methoden zur Darstellung von Kolloiden finden sich dem Prinzip nach die Verfahren wieder, die zur Erzeugung von dispersen Systemen mit gasförmigen Medien dienten.

Hier wie dort handelt es sich darum, die Verdichtung der Materie aus einem Zustand molekularer Zerteilung bei Dimensionen von Teilchen festzuhalten, bei denen die Eigenschaften des Kondensationsproduktes durch den Dispersitätsgrad und die damit verbundene Oberflächenentwicklung entscheidend beeinflußt werden, und der in dieser Hinsicht bedeutungsvollste Fall ist dann, daß die Erdschwere hinter den molekularen Kräften an Wirkung zurücktritt und der verdichtete Stoff im umgebenden Mittel schwebend erhalten wird.

Die allgemeinste Voraussetzung zur Erzeugung einigermaßen haltbarer Systeme ist dabei natürlich, daß der Stoff, der im kolloiden Zustand bleiben soll, sich bei den Beobachtungsbedingungen nicht in der umgebenden Flüssigkeit auflöst; wird doch auch ein Nebel nur so lange beobachtet, als die in ihm verdichtete Flüssigkeit nicht in den Gasraum verdampft.

Ein vollkommenes Analogon zur Bildung von Rauch oder Nebel, die durch die verschiedenen Formen der Abkühlung übersättigter Dämpfe in einem zweiten Gas erreicht wird, ist für Flüssigkeiten verwirklicht, wenn ein Stoff, der bei höherer Temperatur reichlicher löslich ist, durch energische Abkühlung der Lösung zu plötzlicher Ausscheidung kommt.

Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Auf-

lösung von Schwefel in Alkohol, die rasch in flüssiger Luft abgekühlt wird, scheidet Schwefel in so feiner Zerteilung aus, daß er in dem alkoholischen Medium dauernd zerteilt bleibt, solange die niedere Temperatur besteht. Allerdings wird bei dieser Operation auch der Alkohol zähe und wenig beweglich, so daß der Vergleich der Flüssigkeit mit einem Nebel vielleicht nicht sehr überzeugend wirkt. Doch kann man sich einen dem Wesen nach gleichen Vorgang, der zugleich zeigt, daß der disperse Stoff ebensogut flüssig wie fest sein kann, einfach vor Augen führen, wenn man Wasser unter Erwärmen mit Benzol sättigt und die Lösung rasch unter der Wasserleitung abschreckt. In feinsten Tröpfchen erscheint dann der bei niederen Temperaturen sehr wenig lösliche Kohlenwasserstoff als milchige Trübung im Wasser verteilt und bildet mit ihm ein verhältnismäßig beständiges mikroheterogenes System. Noch deutlicher vielleicht tritt das Gleichartige in den Erscheinungen der Rauch- und Nebelbildung einerseits, der Ausscheidung feinster Zerteilungen in Flüssigkeiten anderseits bei der Erzeugung von Metallnebeln in geschmolzenen Salzen hervor. Wird ein Stückchen des leicht verdampfbaren metallischen Bleis unter Chlorblei im Reagenzrohr geschmolzen, so sieht man alsbald dunkle Wolken sich vom Metall aus durch die Schmelze bewegen und bei fortgesetztem Erhitzen in ihr sich scheinbar auflösen; wenigstens wird der Schmelzfluß klar durchsichtig. Bei geringer Abkühlung jedoch treten die Wolken plötzlich wieder auf und machen die Flüssigkeit aufs neue trübe, bis sie sich bei weiterem Stehen in der flüssig gehaltenen Schmelze scharf nach oben abgegrenzt langsam absetzen. Diese Nebel bestehen aus nichts, als aus äußerst feinen Metalltröpfchen, die bei Wahl geeigneter Bedingungen und Komponenten des Systems zu festen Partikelchen erstarren können und dann zu Metallrauch in der Flüssigkeit werden.

Der Entstehung eines Nebels beim Austritt eines Dampfstrahles in die Atmosphäre kann die Bildung von Trübungen verglichen werden, die entstehen, wenn eine Lösung in einer zweiten Flüssigkeit verteilt wird, die mit dem Lösungsmittel vollkommen mischbar ist, den gelösten Stoff aber nicht oder nur beschränkt zu lösen vermag. In beiden Fällen fehlen ja in dem äußeren Medium die Bedingungen für die Aufrechterhaltung der molekularen Zerteilung: im einen die für das Fortbestehen als Dampf nötige Temperatur, im andern die Löslichkeit. Um den Effekt zu beobachten, braucht man nur etwa die alkoholische Lösung eines Harzes, wie man sie im „Kölnischen Wasser" vor sich hat, in Wasser zu gießen; das in Wasser nicht lösliche Harz verteilt sich in Wasser zu einer trüben Flüssigkeit, die sich nur langsam durch Absitzen und Verschmelzen der Harztröpfchen klärt.

In der Ausführungsform schließen sich alle diese Verfahren zur Herstellung kolloider Zerteilungen den Operationen an, die man in der präparativen Chemie so häufig zur Gewinnung reiner, feinkristalliner Substanzen anwendet, indem man aus fast gesättigten Lösungen durch beschleunigtes Erkalten „umkristallisiert"; nur sollen beim Umkristallisieren gerade im Gegenteil Teilchengrößen vermieden werden, die das Absitzen der Ausscheidung und die mechanische Trennung von der Flüssigkeit erschweren.

Die Beschaffenheit kristallinischer Niederschläge aus einer reinen, gesättigten Lösung ist in der Hauptsache vom Grade der Übersättigung, mit anderen Worten, der aus einem bestimmten Lösungsvolumen ausscheidbaren Stoffmenge und der Geschwindigkeit, mit der die Ausscheidung erfolgt, abhängig.

Ist die ausscheidbare Masse nur klein und scheidet sie sich rasch aus, so wird sie in kleinen Individuen erhalten, die mit großen Abständen in der Flüssigkeit verteilt sind,

weil in der verdünnten Lösung den Molekülen wenig Gelegenheit zur Begegnung und damit zur Keimbildung gegeben war und sie, einfach aus Stoffmangel, nicht durch Zufuhr aus der Lösung wachsen können, wegen ihrer großen gegenseitigen Entfernung aber auch nicht durch nachträgliche Vereinigung; bei langsamer Abscheidung würden aus der gleichen Lösung einige größere Kristalle entstanden sein.

In einer übersättigten Lösung höherer Konzentration aber werden sich bei schneller Kristallisation in allen Teilen viele Keime bilden, die je nach dem kristallisierbaren Gehalte ihrer Umgebung und dem Verhältnis von Keimbildungs- und Kristallisationsgeschwindigkeit sich zu größeren Kristallen auswachsen oder klein bleiben. Auf jeden Fall ist die Entstehung feinkörniger Niederschläge auch bei der raschen Kristallisation konzentrierter Lösungen wahrscheinlich, während mittlere Konzentrationen die Bildung von dichten Niederschlägen mittlerer Korngröße begünstigen werden.

Diese Verhältnisse wiederholen sich im Gebiete der Teilchengrößen, die für die Bildung flüssiger kolloider Systeme in Betracht kommen.

Wenn es sich um die Herstellung von solchen handelt, ist als Methode, den Übersättigungszustand herbeizuführen, die Anwendung chemischer Reaktionen, bei denen ein unter den Reaktionsbedingungen nichtlöslicher Stoff in der Flüssigkeit entsteht, allgemeiner brauchbar als die Abschreckung und Verdrängung aus der Lösung, ein Vorgang also, der in Gasen der Rußbildung entsprechen würde.

Da ein Stoff in einer Flüssigkeit löslich sein kann, in einer anderen nicht, so ist es möglich, ihn im kolloiden Zustand dadurch zu erhalten, daß man ihn in einem Dispersionsmittel entstehen läßt, das kein Lösungsmittel für ihn ist.

So läßt sich begreiflicherweise kein Hydrosol von Kochsalz herstellen, da dessen Löslichkeit in Wasser viel zu groß ist. Da es aber Stoffe gibt, die beim Zusammenbringen Chlornatrium entstehen lassen und sich in Benzol lösen, so kann das Salz in dieser Flüssigkeit, in der es unlöslich ist, in kolloider Form auftreten.

Das Beispiel zeigt recht deutlich, welchen Einfluß das Medium auf die Erscheinungsform eines Stoffes hat, und daß ein Kolloid ein System ist, dessen Existenzmöglichkeit, soweit die Art der Materie in Betracht kommt, von beiden Komponenten abhängt.

Im ganzen sind die Systeme, in denen Wasser als Zerteilungsmittel wirkt, die wichtigsten. Bei der Betrachtung der Darstellungsmethoden werden daher hauptsächlich Hydrosole ins Auge gefaßt, und auch die sich anschließenden allgemeinen Erörterungen pflegen sich unmittelbar auf solche zu beziehen, wenn nichts anderes besonders hervorgehoben wird; sie sind aber, wo das überhaupt möglich ist, meist ohne weiteres auf nichtwässerige Systeme übertragbar.

Das allgemeine Prinzip bleibt natürlich auch für die Herstellung flüssiger kolloider Zerteilungen durch chemische Reaktionen in Geltung: es kommt darauf an, die Reaktionen im Lösungsmittel so verlaufen zu lassen, daß der auszuscheidende Stoff mit seiner Teilchengröße innerhalb der Dimensionen bleibt, bei denen er sich nicht absetzt, und weiter ist es nötig, daß Einflüsse ausgeschaltet werden, die auf eine nachträgliche Teilchenvergrößerung hinwirken.

Die Bedingungen hierfür sind in Flüssigkeiten im ganzen leichter als in gasförmigen Medien zu schaffen. Die Analogie aber, die zwischen den Vorgängen in gasförmigen und flüssigen Medien besteht, legt es nahe, sich für die Solbildung wenigstens näherungsweise an Konzentrationen zu halten, die denen übersättigter Dämpfe ent-

sprechen. Schon das weist auf die Wahl verdünnter Lösungen für die Reaktionen hin, und die Erfahrungen bei der Kristallisation übersättigter Lösungen schreiben sie ebenfalls als experimentelle Bedingung vor. Die Teilchen bleiben um so kleiner, je geringer die Menge des Niederschlags ist, die in einem großen Volumen bei hinreichend rascher Ausscheidung entsteht und der Übersättigungszustand erweist sich daher bei der Bildung von Kolloiden als ein ebenso wichtiger formbestimmender Faktor wie bei der Verdichtung von Dämpfen und der Kristallisation übersättigter Lösungen.

Auch eine Flüssigkeit, in der eine zu einem ausscheidbaren Stoff führende Reaktion im Gange ist, kann ja als übersättigte Lösung angesehen werden, denn indem die Reaktion das Produkt zunächst in molekularer Zerteilung in die Lösung liefert, wird eine Übersättigung hervorgerufen, infolge deren es schließlich zur Ausscheidung kommt. Man hat somit in einem solchen Falle zwei Vorgänge auseinander zu halten, die zeitlich wohl zusammenfallen können, aber durchaus nicht müssen und es gewöhnlich auch nicht tun.

Zuerst erfolgt die chemische Bildung des Stoffes, die sich z. B. bei Reaktionen zwischen Ionen mit unmeßbar großer Geschwindigkeit vollzieht, in anderen Fällen verhältnismäßig viel Zeit beansprucht. Der chemischen Bildung folgt die Ausscheidung in bestimmter Formart oft sehr viel später. Die Geschwindigkeit aber, mit der die Reaktion fortschreitet, bestimmt in jedem Augenblicke den Übersättigungsgrad, und von diesem hängt wieder die Schnelligkeit, mit der die zweite Phase auftritt, hängen Art ihrer Verteilung im Medium sowie Größe und Form ihrer dispersen Teile ab.

Ist die Lösung, in der die Reaktion erfolgt, sehr verdünnt, so wird es, auch nachdem die Bildung des unlöslichen Stoffes vollendet ist, unter Umständen lange wäh-

ren, bis seine Moleküle sich sämtlich in solcher Konstellation getroffen haben, daß hinreichend große Teile entstanden sind, und es wird den Anschein haben können, daß eine Reaktion überhaupt ausgeblieben ist.

Daß ein arbeitendes Reaktionsgemisch einer übersättigten Lösung gleicht, spricht sich auch darin aus, daß die Abscheidung aus ihm durch von außen eingebrachte Keime beschleunigt und reguliert werden kann. Wird einer Flüssigkeit, in der sich infolge einer Reduktionswirkung nur langsam Gold ausscheidet, ein bereits fertiges Goldsol mit selbst amikroskopischen Teilchen zugefügt, so wirken diese als Keime für die Goldverdichtung: die Reaktion setzt sofort ein, die im zugesetzten Sol enthaltenen Keime bemächtigen sich des gebildeten Goldes im Moment seiner Entstehung und wachsen zu größeren sichtbaren Teilchen heran. Die Erscheinung ist nicht nur in dem Zusammenhang, in dem sie hier angeführt wird, lehrreich, sondern auch experimentell von Bedeutung, insofern es durch sie möglich ist, Lösungen beliebiger Teilchengröße herzustellen; denn je nach der Menge der zugeführten Keime müssen schließlich kleinere oder größere Teilchen entstehen, da bei viel Amikronen in der Keimflüssigkeit der Goldvorrat der Reaktionsmischung erschöpft ist, nachdem verhältnismäßig kleine Teilchen sich gebildet haben, während, wenn nur wenige Keime vorhanden sind, diese auf Kosten derselben ausscheidbaren Goldmenge zu entsprechend größeren Teilchen heranwachsen können. Anderseits kann dies Verfahren auch dienen, um in der zugesetzten Lösung die Amikronen sichtbar und damit zählbar zu machen, wenn angenommen wird, daß jedes Amikron sich zu einem Teilchen auswächst. Es ist dann vollkommen der Methode zur Bestimmung der Kernzahl in Gasen vergleichbar, die auf der Voraussetzung beruht, daß jeder Kern, sei er ein Elektrizitäts- oder Staubteilchen, bei der Verdichtung übersättigten

Dampfes Anstoß zur Bildung eines Nebeltröpfchens gibt, so daß man durch Auszählung der Tropfen die Zahl der Kerne erfährt.

Bildung von Kolloiden durch chemische Reaktionen.

Die Reaktionen, die zur Ausscheidung unlöslicher Stoffe führen, sind natürlich außerordentlich zahlreich und verschiedenartig, und obwohl nicht alle geeignet sind, den unlöslichen Stoff auch als Kolloid entstehen zu lassen, so sind sie doch in gewisse Gruppen zu bringen, die ebensoviel Typen von Verfahren zur Herstellung kolloider Zerteilungen darstellen. Innerhalb der einzelnen Gruppen eignen sich gewöhnlich einige Reaktionen für die Gewinnung einer ganzen Reihe kolloider Stoffe.

An der Hand solcher allgemeiner anwendbaren Reaktionen soll zugleich eine Übersicht über eine Anzahl wichtiger und bemerkenswerter Arten von kolloiden Systemen gegeben werden. Die speziellen Beispiele sind unter denen ausgewählt, die ohne besondere Schwierigkeiten auch praktisch vor Augen geführt werden können; es kann aber nicht in Frage kommen, hier eine Anleitung zur Darstellung von Kolloiden oder eine auch nur einigermaßen erschöpfende Beschreibung der bekannten Systeme zu geben.

Reduktionsverfahren. Eine erste größere Gruppe unter den Darstellungsmethoden läßt sich auf Reduktionsvorgänge zurückführen.

Ein Stoff wird reduziert, wenn ihm Sauerstoff entzogen oder positive Ionenladungen abgenommen werden. Als Reduktionsmittel für gelöste Stoffe fungiert in der überwiegenden Zahl von Fällen Wasserstoff unter verschiedenen Formen, in einer geringeren bemächtigen sich andere Stoffe direkt des Sauerstoffs oder der Ionenladungen.

So reduziert schon der gasförmige Wasserstoff in Wasser gelöstes Silberoxyd unter Bildung von kolloidem Silber, wenn die Einwirkung bei 50—60° erfolgt und die reaktionsbefördernde Wirkung der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gefäßwand ausgenutzt wird, denn nur an dieser spielt sich in diesem Falle der Vorgang mit hinreichender Geschwindigkeit ab. Die Reaktion entspricht also der Reaktionsgleichung:

$$Ag_2O + H_2 \rightarrow 2\,Ag + H_2O$$

und bildet danach vielleicht das einfachste chemische Verfahren zur Darstellung eines Kolloids.

Häufiger stellt der leicht abspaltbare Wasserstoff gewisser Verbindungen das eigentliche reduzierende Agens dar. So gibt Hydrazin, dessen Reduktionswirkung, wenn MO ein beliebiges Oxyd ist, auf das Schema

$$N_2H_4 + 2\,OM \rightarrow N_2 + 2\,H_2O + 2\,M$$

gebracht werden kann, ein vielfach für die Gewinnung von Kolloiden geeignetes Reagens ab.

Unzählige Kohlenstoffverbindungen haben eine ähnliche Wirkung. Als Vertreter einer großen Klasse mag nur das Hydrochinon genannt sein, dessen Verwendung als photographischer Entwickler gerade darauf beruht, daß es die Silberverbindungen der Trockenplatte vorübergehend in kolloid zerteiltes Silber überführt. Sein Verhalten kann allgemein durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_4(OH)_2} + OM \rightarrow \underset{\text{Chinon}}{C_6H_4O_2} + H_2O + M$$

oder für den besonderen Prozeß durch

$$C_6H_4O_2H_2 + 2\,Ag^{\cdot} \rightarrow C_6H_4O_2 + 2\,H^{\cdot} + 2\,Ag$$

ausgedrückt werden.

Von anderen Substanzen, die dem Wasserstoff in der Fähigkeit Sauerstoff aufzunehmen ähneln, finden für die Gewinnung von Solen das Kohlenoxyd oder Aldehyde,

besonders der Formaldehyd, vielfache Anwendung auf Grund ihrer Oxydierbarkeit nach

$$CO + O \rightarrow CO_2 \quad \text{und} \quad CH_2O_2 + 2O \rightarrow CO_2 + H_2O$$

(Kohlenoxyd) (Kohlendioxyd) (Formaldehyd)

Von Reduktionsmitteln, deren Wirkung dem Übergang gewisser Elemente aus einer niederen in eine höhere Wertigkeitsstufe, m. a. W. dem Vermögen, weitere positive Ladungen aufzunehmen, entspringt, spielen Verbindungen des zweiwertigen Eisens und des zweiwertigen Zinns in manchen Rezepten zur Bereitung kolloider Substanzen eine Rolle; der Reaktionsmechanismus läßt sich in den speziellen Beispielen durch die Gleichungen

$$Fe^{\cdot\cdot} + Ag^{\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ag \quad \text{und}$$
$$3\,Sn^{\cdot\cdot} + 2\,Au^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow 3\,Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,Au$$

zum Ausdruck bringen.

Durch diese Reduktionsmethoden werden hauptsächlich Metalle im kolloiden Zustand dargestellt, und unter diesen wieder lassen sich am leichtesten die edleren als Hydrosole erhalten; denn einerseits ist bei ihnen die Neigung, aus dem gebundenen in den freien Zustand überzugehen, verhältnismäßig groß, und anderseits ist vorteilhaft, daß eine chemische Wechselwirkung mit dem Wasser fehlt oder wenigstens zurücktritt.

Es ist im Hinblick auf das allgemeine Problem der Entstehung spezifischer Formen beachtenswert, daß die Anwendung verschiedener Reduktionsmittel bei dem gleichen Metall zu recht verschiedenen Kolloiden führt. Worin die Verschiedenheit besteht, wird sich später ergeben, doch können hier schon einige von den verschiedenen Faktoren, die an der Wirkung selbst beteiligt sind, bezeichnet werden.

Zunächst bedingt der wechselnde „Reduktionsdruck", die verschiedene Tendenz der Reduktionsmittel Wasserstoff abzuspalten und ihn zur Aufnahme von Sauerstoff

bereitzustellen, eine von Fall zu Fall andere Reaktionsgeschwindigkeit und damit jene Unterschiede in der Art der Ausscheidung, welche die Schnelligkeit der chemischen Nachlieferung nach dem oben besprochenen Zusammenhängen im Gefolge hat. Weiter verlaufen die verschiedenen Reaktionen nicht unter den gleichen äußeren Bedingungen; die einen verlangen etwa hohe, die anderen niedere Temperatur, und diese Umstände bestimmen dann ihrerseits auch den Zustand der Produkte. Schließlich sind Natur und Konzentration der während der einzelnen Reaktion vorhandenen und nebenher entstehenden Stoffe für die Beschaffenheit des Kolloids von noch viel größerer Bedeutung als es die „Lösungsgenossen" für die Form der Kristallindividuen und -aggregate sein können.

Dies gilt ganz besonders von Elektrolyten, die wie später gezeigt werden wird, selbst bei sehr geringer Konzentration in einer von der Natur ihrer Ionen abhängigen Weise auf kolloid zerteilte Stoffe einwirken. Zwar begünstigt ein Teil von ihnen das Auftreten und die Beständigkeit des kolloiden Zustands; andere dagegen beeinträchtigen ihn sehr stark, indem sie eine nachträgliche Vergrößerung von Teilchen veranlassen und daher die Entstehung eines Kolloids überhaupt verhindern können. Solche störende Ionenarten auszuschließen muß daher einer der ersten Gesichtspunkte bei der Bereitung von Kolloiden sein, und es werden die Eigenschaften eines Hydrosols am ursprünglichsten da zum Vorschein kommen, wo die Nebenreaktion nichts als Wasser liefert, also nur die Moleküle des Mediums um eine gegenüber der Gesamtmasse nicht ins Gewicht fallende Zahl vermehrt, wie es z. B. bei der nach der Gleichung

$$Ag_2O + H_2 \rightarrow 2\,Ag + H_2O$$

verlaufenden Darstellung von kolloidem Silber geschieht.

Oxydationsverfahren. Verglichen mit den Reduktionsreaktionen spielen Oxydationsvorgänge als Methoden

zur Herstellung von Kolloiden eine fast untergeordnete Rolle.

Allgemein kommen dabei die an sich zahlreichen Reaktionen in Betracht, bei denen durch Einwirkung von freiem oder in einem Oxydationsmittel gebundenem Sauerstoff aus löslichen Stoffen unlösliche Produkte dadurch entstehen, daß jener aufgenommen oder Wasserstoff aus Verbindungen entfernt oder negative Ionenladungen abgegeben werden. Für die präparative Praxis haben indessen nur wenige Reaktionen dieser Art Bedeutung gewonnen; erwähnt zu werden verdient unter ihnen die Abscheidung kolloiden Schwefels und Selens aus ihren Wasserstoffverbindungen nach den Gleichungen

$$H_2S + O \rightarrow S + H_2O \quad \text{und} \quad H_2Se + O \rightarrow Se + H_2O$$

Es genügt, die wässerige Lösung des Selenwasserstoffs kurze Zeit dem Luftsauerstoff auszusetzen, um ein hochrotes Sol entstehen zu sehen, das besonders beständig ist, da in der Nebenreaktion ebenfalls nur Wasser entsteht. Diesen Vorzug bietet z. B. auch die oft schneller zum Ziel führende Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd, das daher allgemeiner als Oxydationsmittel zur Gewinnung von Solen benutzt werden könnte. Die Erzeugung kolloiden Schwefels nach dem gleichen Prinzip stellt in der wässerigen Lösung das vollkommene Analogon zu der auch technisch zu großer Bedeutung gelangten Erzeugung von Schwefelrauch durch Oxydation von Schwefelwasserstoffgas mit Luft dar.

Zersetzungsreaktionen. Die Bildung gerade von kolloidem Schwefel kann noch nach einem anderen Reaktionstypus erfolgen, der für zwei spezielle Fälle in den Gleichungen

$$Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2SO_3 + S$$
$$(NH_4)_2S_{1+x} \rightarrow (NH_4)_2S + xS$$

enthalten ist. Beide Male handelt es sich um umkehrbare Zersetzungsvorgänge, die in der Lösung von Thiosulfat

bezw. Polysulfid zu einem Gleichgewichtszustand geführt haben. Beschränkt man sich, um ihn zur Darstellung zu bringen, bei der Formulierung auf die wesentlichen Bestandteile, so lassen die Gleichungen

$$S_2O_3'' \rightleftarrows SO_3'' + S$$
$$S''_{1+x} \rightleftarrows S'' + xS$$

als Bedingung für die Schwefelabscheidung die Entfernung von SO_3'' bzw. S''-Ionen erkennen, wodurch das Gleichgewicht der Reaktion nach rechts verschoben wird. Dies aber geschieht, wenn durch Zufuhr von H-Ionen Gelegenheit zur Bildung der wenig in Ionen gespaltenen Wasserstoffverbindungen gegeben wird, experimentell gesprochen, durch Ansäuern der Salzlösungen, und die Schwierigkeit für die Herstellung eines haltbaren Sols liegt in diesem wie in ähnlichen Fällen nur in der Erfüllung der Forderung, störende Ionenwirkungen auszuschließen; denn Sole von dieser Art sind ganz besonders empfindlich gegen Wasserstoffionen, so daß eine vollständige Zersetzung vermieden werden muß und nur durch nachträgliche Reinigung salzfreie Sole zu erhalten sind.

Umsetzungsreaktionen. Eine umfangreiche Gruppe von Kolloiden wird durch doppelte Umsetzung nach dem allgemeinen Schema

$$AB + CD \rightarrow AC + BD$$

hergestellt, wobei sich die Reaktion in Wirklichkeit häufig auf die Vereinigung zweier Ionen nach der Gleichung

$$A' + C^{\cdot} \rightarrow AC$$

beschränkt.

Das Ideal ist auch für diesen Reaktionstypus ein Vorgang, bei dem außer dem kolloid zerteilten Stoff nur Wasser entsteht. Es wird z. B. erfüllt bei der Darstellung eines Arsensulfidsols, das durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung oder Aufschlämmung von

Arsentrioxyd in Wasser erhalten wird, und bei vielen Untersuchungen über allgemeine Verhältnisse von Kolloiden als Objekt verwendet worden ist, da es tatsächlich ein bequem zu handhabendes Material bildet. Die Erzeugung von Arsentrisulfid wird benutzt, das Arsen von anderen Elementen zu trennen, da es als ein schwer löslicher Körper durch Schwefelwasserstoff in säurehaltigen Lösungen niedergeschlagen wird. Bei Abwesenheit jedes Elektrolyten entsteht es jedoch, wie dem Analytiker bekannt ist, in Gestalt eines klaren, vollkommen durchsichtigen, höchstens im auffallenden Licht schwach opaleszierenden Sols, das durch Papierfilter läuft und erst auf Zusatz geringer Mengen Säure ausflockt und den abtrennbaren zitronengelben Niederschlag liefert, an dessen Auftreten die Anwesenheit von Arsen festgestellt zu werden pflegt. So führt gerade dieses Beispiel zugleich vor Augen, wie sehr dem kolloiden Zustand unter Umständen bei der elementarsten Charakterisierung der Stoffe Beachtung geschenkt werden muß.

Bei anderen Umsetzungen ist, wenn ein haltbares Sol entstehen soll, wegen der in der Nebenreaktion entstehenden Stoffe die Einhaltung besonderer Bedingungen, die sich später ergeben, nötig. Zur Illustration der sehr allgemeinen Methode, nach der sich besonders alle schwer löslichen Salze in kolloider Zerteilung herstellen lassen, mag die Darstellung des Chlorsilbersols angeführt werden, das nach der Gleichung

$$Ag' + Cl^{\cdot} \rightarrow AgCl$$

als eine milchig trübe oder bläulich opaleszierende, gelb bis orangefarben durchsichtige Flüssigkeit erhalten wird, wenn in verdünnten etwa $^1/_{20}$-normalen Lösungen genau äquivalente Mengen von löslichen Silber- und Chlorsalzen zusammentreffen, bei Überschuß der einen oder anderen Komponente aber als käsige Fällung erscheint.

Die Methode ist auch insofern lehrreich, als mit ihr am unmittelbarsten der stetige Übergang vom gelösten über den kolloiden Zustand zur festen Abscheidung für einen bestimmten Stoff verfolgbar ist. Ein spezieller, aber sehr häufiger Fall doppelter Umsetzung ist der, daß das Lösungsmittel sich an der Reaktion beteiligt. Kommt Wasser dabei in Betracht, heißt dieser Vorgang Hydrolyse. Er tritt ein, wenn das Salz einer schwachen Base oder schwachen Säure mit Wasser in Berührung kommt und besteht in der Verteilung der Bestandteile des Wassers auf die Salzbestandteile, die zur Bildung der zugehörigen Basen und Säuren führt. Die Hydrolyse gibt nun Anlaß zur Solbildung, wenn entweder die Säure oder die Base schwer löslich ist. Das aber trifft hauptsächlich für die Hydroxyde von Schwermetallen zu, und die Folge davon ist, daß deren Salze ohne weiteres bei hinreichender Verdünnung stets mehr oder minder beträchtliche Mengen kolloiden Hydroxyds enthalten und weiterhin die hydrolytische Salzspaltung bewußt zum Verfahren der Darstellung kolloider Metallhydroxyde gemacht werden kann. Salze des dreiwertigen Eisens beispielsweise erleiden in wässeriger Lösung starke Hydrolyse; sie führt für gegebene Konzentration und Temperatur zu einem Gleichgewichtszustand, der in der Gleichung

$$FeCl_3 + 3\,H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + 3\,HCl$$

etwas vereinfacht gegenüber der Wirklichkeit, aber in dem, worauf es ankommt, ihr entsprechend dargestellt wird.

Das Eisenhydroxyd ist schwer löslich, bleibt aber zunächst in kolloider Form in der Flüssigkeit, wo sein Vorhandensein schon an der rostbraunen Farbe der Lösung erkennbar ist, da von dem schwachgelben Salze auch eine ähnlich gefärbte Lösung zu erwarten wäre. Die Reaktionsgleichung läßt sehen, daß die Bildung kolloiden Hydroxyds

durch Entfernung der abgespaltenen Säure aus dem chemischen System verstärkt werden muß, und in der Tat lassen sich verhältnismäßig konzentrierte Kolloide gewinnen, wenn der Chlorwasserstoff entweder neutralisiert oder durch Kochen aus der Lösung beseitigt wird oder auch Gelegenheit erhält, sich durch Diffusion von den übrigen Lösungsbestandteilen zu trennen, was mit Hilfe wählerisch durchlässiger Scheidewände im Dialysator wesentlich befördert werden kann. Tatsächlich gelingt es besonders auf die letztgenannte Art die Metallhydroxyde vieler Metalle — außer dem des Eisens, die des Aluminiums, Kupfers, Zinks usw. — als Hydrosole von größerer oder geringerer Konzentration zu gewinnen.

Und wie die basischen Hydroxyde entstehen auch die schwer löslichen Säuren nach diesem Prinzip in Form von Kolloiden. Am bekanntesten ist die Darstellung von Kieselsäuresol durch Dialyse der wässerigen oder angesäuerten Lösung ihres Natriumsalzes, des gewöhnlichen „Wasserglases", bei der entweder die lösliche Base oder das durch den Säurezusatz aus ihr entstandene Salz entfernt wird. Durch sie erhielt Graham zuerst einen der wichtigsten Repräsentanten anorganischer Kolloide, und er selbst vermehrte schon diese Gruppe durch die auf analoge Weise dargestellten kolloiden Zerteilungen von Wolframsäure, Molybdänsäure u. a., bevor in neuerer Zeit viele andere Verbindungen so gewonnen wurden. —

Im Prinzip sind die betrachteten Typen von Reaktionen nicht an Wasser als Lösungsmittel gebunden; es ist daher möglich, durch sie auch Kolloide mit anderen Dispersionsmitteln zu erhalten und z. B. „Organosole" herzustellen.

Manche reaktionsfähige Stoffe, die in Wasser nicht oder nicht unzersetzt löslich sind, lassen sich in anderen Lösungsmitteln handhaben, und anderseits werden viele wasserlösliche Verbindungen von kohlenstoffhaltigen Flüssigkeiten nicht gelöst. Sie müssen daher zur Aus-

scheidung kommen, sobald sie bei einer Reaktion in solchen Lösungsmitteln entstehen, und es können darum in ihnen Stoffe im kolloiden Zustand betrachtet werden, die ihn in Wasser wegen ihrer großen Löslichkeit nicht annehmen.

Die Darstellung kolloiden Kochsalzes in Benzol wurde früher erwähnt. In manchen Fällen genügt es schon, die Löslichkeit einer ausscheidbaren Verbindung in Wasser durch Zumischung einer zweiten Flüssigkeit herabzusetzen, um sie in kolloider Form auftreten zu sehen. So fallen die Karbonate, Phosphate, Oxalate, Sulfate der Erdkalimetalle in wässeriger Lösung als pulverige, teilweise mikrokristallinische Niederschläge aus, ohne daß man durch hinreichende Verdünnung der reagierenden Verbindungen sie auf der kolloiden Stufe festhalten kann. Die Löslichkeit dieser im Sinne der analytischen Chemie „unlöslichen" Salze ist in Wasser doch recht groß; es vergrößern sich daher die Teilchen nach dem Prinzip, daß das Größere auf Kosten des Kleineren wegen dessen höherer Löslichkeit wächst, schon unmittelbar bei der Ausscheidung über die für den kolloiden Zustand erforderlichen Dimensionen hinaus. Durch einen Zusatz von Methylalkohol zum Wasser kann aber die Löslichkeit bisweilen so weit erniedrigt werden, daß man die Salze als Kolloide erhält.

Trotzdem darf man daraus, daß sich wohl im ganzen mehr Stoffe in Wasser als in anderen Flüssigkeiten lösen, nicht den Schluß ziehen, daß nichtwässerige Lösungsmittel überhaupt zur Herstellung kolloider Systeme geeigneter seien. Es wird sich zeigen, daß für die Existenzfähigkeit kolloider Zerteilungen noch andere Faktoren Bedeutung haben, die in diesen Flüssigkeiten weniger gegeben sind. Dazu gehört vor allem die Anwesenheit kleiner Mengen gewisser Ionenarten, wovon später ausführlich zu reden sein wird.

Öfters aber ist es möglich, zu kolloiden Zerteilungen in

anderen Medien zu gelangen, indem zunächst das System in Wasser erzeugt, dann aber das Wasser durch andere Flüssigkeiten verdrängt wird. So hat Graham in kolloiden Lösungen von Kieselsäure das Wasser durch Alkohol, Glyzerin, sogar konzentrierte Schwefelsäure dadurch ersetzt, daß er durch eine Halbwand diese Flüssigkeiten in das wässerige Sol hinein-, das Wasser herausdiffundieren ließ oder die kolloide Kieselsäure allmählich in immer konzentriertere Lösungen von ihnen eintrug. Auch Silber hat sich nach diesem Prinzip in Alkohol kolloid zerteilen lassen, doch sind im ganzen Kolloide dieser Art von geringerer Wichtigkeit.

2. Kolloidbildung durch elektrische Zerstäubung.

Die bisher betrachteten, zu Kolloiden führenden Vorgänge haben alle, so verschiedenartig sie sind, das eine gemeinsam, daß sie unzweideutig eine Verdichtung ursprünglich molekular zerteilter Materie innerhalb eines flüssigen Mediums bedeuten. Als Verfahren zur Herstellung kolloider Systeme betrachtet, sind es Kondensationsmethoden, denen andere als Dispersionsmethoden gegenübergestellt werden können, da bei ihnen die Herbeiführung des kolloiden Zustands eine Zerteilung dichteren Materials erfordert.

Eine Mittelstellung zwischen beiden nimmt ihrem Mechanismus nach die Erzeugung von kolloiden Metallen durch elektrische Zerstäubung ein.

Das Wesen des Verfahrens trat schon bei der Hervorbringung von Metallrauch durch den elektrischen Lichtbogen zutage. Seine Übertragung auf flüssige Dispersionsmittel hat jedoch besondere Ausführungsformen gefordert, und die andersartigen Bedingungen haben wohl auch die Grunderscheinungen kompliziert. Immerhin bieten die Verhältnisse in Gasen die Grundlage zum Verständnis der Erscheinungen auch in Flüssigkeiten.

Metallzerstäubung im Lichtbogen. Metallsole können auf elektrischem Wege in der Weise gewonnen werden, daß man unter sorgfältig destilliertem Wasser einen Lichtbogen zwischen starken Drähten aus dem zu zerteilenden Metall erzeugt, ein Verfahren, das zuerst von Bredig zur Anwendung gebracht wurde. Sobald der Bogen entzündet ist, steigen von der Kathode dunkle Metallwolken auf, die sich durch Wärmeströmungen und eine nie fehlende geringe Gasentwicklung rasch in der Flüssigkeit verteilen und darin schwebend bleiben, während sich gleichzeitig ein gewisser Teil des Metalls in Gestalt eines aus feinsten kugelförmigen Teilchen bestehenden Schlammes zu Boden zu setzen pflegt. Man muß, um den Prozeß im Gang zu halten, dafür sorgen, daß weder der Abstand zwischen den Elektroden durch den Metallverbrauch zu groß wird und der Bogen erlischt, noch die Drahtenden verschmelzen. Die Regulierung kann in einfachster Versuchsanordnung aus freier Hand oder weit bequemer durch eine mechanische Vorrichtung geschehen; der Lichtbogen erfordert zu seiner Unterhaltung eine Spannung von 30—40 Volt und eine Stromstärke von 5—10 Amp.

Nach dieser Methode erhält man beständige Hydrosole von Gold, Platin, Silber und anderen edlen Metallen, besonders wenn dem verwendeten Wasser Alkalihydroxyd in so geringer Menge, daß die Leitfähigkeit nicht merklich erhöht wird, zugesetzt wird. Zur Gewinnung der Hydrosole unedlerer Metalle ist das Verfahren minder brauchbar, da infolge der unvermeidbaren Erhitzung eine Wasserzersetzung eintritt, die selbst bei Platin und Silber zu einer erheblichen Oxydation des kolloiden Metalls führt.

Zerstäubung durch oszillatorische Entladung. Noch viel stärker als Wasser werden durch den brennenden Lichtbogen kohlenstoffhaltige Medien zersetzt. Es bedeutet daher eine sehr große Verbesserung und Steige-

rung der Anwendbarkeit des Verfahrens, daß Svedberg den Bogenstrom durch die oszillatorische Entladungsform ersetzt hat. Durch richtige Abstimmung der bestimmenden Faktoren im Schwingungskreis kann hier die Erwärmung, die den Stromübergang begleitet, sehr verringert werden, und es hat sich gezeigt, daß man die besten Resultate erhält, wenn die Kapazität möglichst groß, Selbstinduktion, Widerstand und Funkenlänge möglichst klein gewählt werden; das aber sind Bedingungen, die sämtlich im Sinne einer Herabminderung des Wärmeeffekts wirken.

Durch Svedbergs Anordnung ist es zunächst möglich geworden, elektrische Zerstäubungen sogar in leicht siedenden Flüssigkeiten, wie Äther, Alkohol, Pentan u. a., vorzunehmen, ohne das Ergebnis durch Verdampfung und wesentliche Zersetzung des Lösungsmittels zu beeinträchtigen.

Sodann aber ist es auf diesem Wege gelungen, fast alle Metalle, sogar die so reaktionsfähigen Alkalimetalle, als kolloide Zerteilungen in einer Flüssigkeit zu beobachten, wenn auch einzelne der entstandenen Kolloide, wie die blauen bis violetten Sole von Lithium, Natrium, Kalium usw. in Äther, nur kurze Zeit haltbar waren.

Um die Zerstäubung vorzunehmen, ist es nicht notwendig, die Elektroden aus den betreffenden Metallen herzustellen. Es genügt, das Metall, das zerteilt werden soll, als Folie oder gekörnt zwischen Elektroden aus schwer zerstäubbaren Metallen, wie etwa Aluminium, zu bringen und den Strom übergehen zu lassen. Der Funke wird dann in viele kleine Fünkchen zerlegt, die zwischen benachbarten, durch eine dünne Flüssigkeitsschicht getrennten Metallkörnern oder -flittern überspringen und diese in Bewegung bringen, so daß die an sich geringe Erwärmung an immer neuen Stellen auftritt und dadurch noch unschädlicher wird.

Für die Auffassung des Vorgangs hat man einen Unter-

schied zwischen seinem Weg und seinem Ziel zu machen. Geht man davon aus, daß Metall erst in dichterer Form vorlag und dann in kolloider Zerteilung vorhanden ist, so erscheint die Solbildung durch Zerstäubung als Zerteilung von Materie durch elektrische Energie; fragt man aber nach dem Mechanismus, so liegt es wohl am nächsten, in ihr in erster Linie das Analogon zu der Metallrauchbildung in Gasen durch den Lichtbogen oder zu der Kathodenzerstäubung bei der Glimmentladung zu sehen.

Der Rauch entsteht zweifellos zum weitaus größten Teile dadurch, daß Metalldampf, sobald er aus der Bogenzone gelangt, durch plötzliche Abkühlung im umgebenden Gas zu Teilchen von ultramikroskopischen und mikroskopischen Dimensionen verdichtet wird. Auch bei dem Stromübergang unter Flüssigkeiten tritt das Metall zuerst als Dampf auf, denn der Bogen oder Funken zeigt die charakteristische Farbe und das Spektrum des zerstäubten Metalls, und der Dampf wird beim Eintritt in die Flüssigkeit geradeso abgeschreckt wie im gasförmigen Medium.

Die Beständigkeit eines Rauches hängt nun, wie wir sahen, unter anderem von der innern Reibung des ihn tragenden Gases ab, denn je größer diese ist, desto langsamer fällt er nach der Stokesschen Formel unter der Wirkung der Schwere, und es wurde festgestellt, daß sie auch schon die Teilchengrößen bei der Bildung bestimmt. Bei der sehr viel größeren Zähigkeit von Flüssigkeiten ist es daher nicht zu verwundern, daß der kondensierte Metallrauch viel dauerhafter in der Flüssigkeit zerteilt bleibt als in Luft und dadurch ein beständiges Kolloid gibt.

So angesehen würde die Solbildung durch Zerstäubung schließlich doch nur ein Kondensationsvorgang sein, bei dem die elektrische Energie bloß das Hilfsmittel zur Herbeiführung der molekularen Zerteilung des gewöhnlichen Gaszustandes ist. Doch scheint es, als ob auch Schmelz-

wirkungen des Stromes wenigstens teilweise eine Rolle spielen und flüssiges Metall in Gestalt äußerst kleiner Tröpfchen in die Flüssigkeit hineingeschleudert wird. Wie weit darüber hinaus eine besondere elektrische Erscheinung, ähnlich der, die der kathodischen Zerstäubung bei der Glimmentladung in verdünnten Gasen zugrunde liegt, in Mitwirkung tritt, läßt sich vorläufig nicht sagen.

Dagegen kann erwiesenermaßen strahlende Energie in der Form des ultravioletten Lichtes eine Zerstäubung von Metall und, wenn diese unter Wasser geschieht, eine Solbildung veranlassen. Aber auch in diesem Falle geht der Prozeß über eine Zerteilung von molekularem Grade, indem zunächst eine Emission von Metallatomen bewirkt wird, und das Sol entsteht somit durch eine Verdichtung aus dieser in derselben Art und Weise, die oben für die Zerstäubungsschichten in Glimmentladungsröhren beschrieben wurde.

3. Kolloidisierung fester Niederschläge durch Auswaschen.

Den Methoden der Solbildung durch elektrische Zerstäubung muß vielleicht ein Verfahren zur Herstellung von Kolloiden aus kompakteren Körpern an die Seite gestellt werden, das äußerlich nichts mit ihnen gemeinsam hat, ihnen aber darin gleicht, daß der feste Stoff zunächst in molekulare Zerteilung übergeht und das Kolloid sich hernach durch Kondensation bildet.

Bei der analytischen und präparativen Arbeit macht man bekanntlich häufig die Erfahrung, daß Niederschläge, die auf ein Filter gebracht wurden, beim Auswaschen mit reinem Wasser plötzlich „durchzugehen" beginnen, d. h. als Hydrosole vom Filter abfließen; namentlich zeigen viele Sulfide und Hydroxyde, aber auch Verbindungen wie Chlorsilber und Jodthallium diese Erscheinung. Es ist nun möglich, dies für die Handhabung der

Fällungen oft recht lästige Verhalten zu einer Darstellungsmethode für Hydrosole jener Verbindungen auszugestalten. So läßt sich frisch gefälltes Eisensulfid durch bloßes Auswaschen mit reinem Wasser alsbald in ein tiefschwarzes Sol überführen; Molybdänsäure gibt beim Waschen leicht eine kolloide Lösung, und auch Kieselsäure „löst sich auf", wenn sie anhaltend gewaschen wird.

Der Vorgang einer solchen Zerteilung dürfte aber kein rein physikalischer sein, sondern unter Mitwirkung chemischer Reaktionen zustande kommen. Bei einem Sulfid z. B. erfolgt jedenfalls zuerst eine hydrolytische Spaltung der Verbindung in Metallhydroxyd und Schwefelwasserstoff, da nachgewiesen ist, daß die schwer löslichen Metallsulfide in ihrer gesättigten Lösung so gut wie vollständig in dieser Weise zerlegt sind. Infolge verschiedener Löslichkeit der Spaltungsstücke tritt zuerst eine geringe Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses in der Lösung und damit eine Verlegung des hydrolytischen Gleichgewichts zugunsten einer Neubildung der Verbindung ein, die natürlich zuerst im kolloiden Zustand entsteht. Somit handelt es sich hier doch in letzter Linie um die Kombination einer Auflösung und Ausscheidung; die Entstehung des Kolloids entspricht dann der durch eine der oben besprochenen Umsetzungsreaktionen, und in ganz ähnlicher Art ist sicherlich die Bildung der kolloiden Sulfide von Quecksilber, Kadmium, Kupfer zu erklären, welche eintritt, wenn die frisch gefällten und ausgewaschenen Niederschläge, in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff behandelt werden.

4. Direkte Zerteilung fester Körper.

Während die Methoden der Darstellung von Kolloiden durch elektrische Zerstäubung und Auswaschung von Niederschlägen als Zerteilungsverfahren erscheinen, die gewissermaßen von unten her zum kolloiden Zustand

führen, wenn man die Erscheinungsform der Materie vor und nach der Behandlung vergleicht, aber bei Beachtung des ziemlich durchsichtigen Mechanismus die kolloide Zerteilung doch nur als eine Verdichtung ursprünglich feiner zerteilten Stoffes anzusehen ist, gibt es andere Entstehungsweisen von Kolloiden, bei denen tatsächlich eine Dispersion, d. h. eine Verminderung von Teilchengrößen und Aufteilung dichterer Massen stattfindet.

Allerdings scheinen rein mechanische Zerkleinerungsmethoden bei Anwesenheit flüssiger Zerteilungsmittel ebensowenig zu beständigen Kolloiden zu führen wie in Gasen zu einigermaßen haltbaren Rauch- und Nebelbildungen. Denn wenn auch beim Aufschlämmen mancher pulverförmiger Farbstoffe, wie Ultramarin oder Indigo, Suspensionen entstehen, die unter Umständen außerordentlich langsam absitzen, so haben doch in ihnen die Molekularkräfte noch nicht so weit den Einfluß der Schwere überwunden, daß sie die Merkmale des kolloiden Zustandes an sich tragen. Wo bei einer derartigen Operation wirkliche Kolloide auftreten, sind sekundäre Vorgänge später zu behandelnder Art wahrscheinlich, und die mechanische Zerteilung hat nur als akzessorisches Hilfsmittel Bedeutung.

Manche Stoffe aber vermögen sich spontan in kolloider Form in Flüssigkeiten zu zerteilen, wenn es auch nicht unter der Wirkung ihrer eigenen Molekularbewegung wie bei diffusionsfähigen Stoffen, sondern einer solchen, die von fremden Molekülen herrührt, geschieht. Es ist ja klar, daß, wenn das, was suspendierte Teilchen in Brownscher Bewegung hält und am Niedersinken verhindert, wirklich die von allen Seiten kommenden Molekularstöße sind, solche Stöße auch die Hebung eines von vornherein nicht schwebenden Materials müssen bewirken können, sobald es aus hinreichend lose aneinander gefügten Teilchen besteht, die fein genug sind, um auf die Stöße eines

Dispersionsmittels zu reagieren und dieses nach der Struktur und sonstigen Beschaffenheit der Masse einen Zugang zu ihnen findet.

So läßt sich schon, wenn Präparate von Gummigutt oder Zinnober, die aus verhältnismäßig groben Teilchen bestehen, vorsichtig mit Wasser überschichtet werden, beobachten, wie das Pulver langsam in die Höhe steigt und sich in der Flüssigkeit zerteilt. Die Bedingungen, die das Angreifen der Molekularkräfte am unzerteilten Stoff erleichtern, ergeben sich wiederum aus der Gleichung, die für das Fallen kleiner Kugeln, Nebeltröpfchen usw. gilt und ja auch die Bewegung suspendierter Teilchen bestimmt. Je kleiner die Teilchen sind, je geringer der Dichteunterschied zwischen ihnen und dem Medium, je größer dessen innere Reibung ist, desto leichter wird sich ein festes Material in einer Flüssigkeit zerteilen, wie es, einmal suspendiert, nach Maßgabe derselben Faktoren rasch oder langsam zu Boden sinkt.

In dem Maße, als sich die Dimensionen der Teilchen der Größe der Moleküle nähern, wird der Vorgang einer solchen Zerteilung immer weniger in seinem Wesen von einer gewöhnlichen Auflösung verschieden und in seiner äußeren Erscheinung von ihm unterscheidbar. Stoffe, wie arabischer Gummi, Albumin u. a., die glasartige feste Massen darstellen, lösen sich anscheinend in Wasser, erfahren in Wirklichkeit aber eine spontane Zerteilung zu einem Kolloid, und auf derselben Grundlage spielt sich sehr wahrscheinlich die Wiederauflösung jener „reversiblen" Ausscheidungen aus Solen ab, die nach der Trennung vom Lösungsmittel durch einfaches Aufgießen von Wasser in den kolloiden Zustand zurückgebracht werden können.

Es ist besonders bemerkenswert, daß die Wiederlösbarkeit oder Reversibilität durch solche Kolloide, die sie von Haus aus besitzen, auf andere übertragen werden kann,

die sie nicht besitzen, d. h. die nicht freiwillig wieder in den Solzustand zurückkehren, wenn sie einmal aus ihm abgeschieden wurden. Die Niederschläge aus reinen Metallhydrosolen, die beim Wiederaufschlämmen in Wasser feine, aber pulverige und bald sich klärende Suspensionen geben, werden aufs neue kolloid zerteilt, wenn man dem Sol vor der Fällung ein Kolloid zusetzt, das seinerseits reversibel ist.

5. Darstellung von Hydrosolen mit Hilfe von Schutzkolloiden.

Wo die erneute Zerteilung durch den Zusatz eines lösbaren kolloiden Stoffes ermöglicht wird, muß ein solcher natürlich auch die Ausfällung erschweren. Die reversiblen Kolloide wirken daher als „Schutzkolloide", und von Stoffen, die, wie manche Metalle, nur schwer im kolloiden Zustand festgehalten werden, lassen sich sehr beständige Sole herstellen, sobald ihre Verdichtung aus molekularer Zerteilung von vornherein bei Gegenwart eines reversiblen Kolloids erfolgt.

Die Erscheinung wird an dieser Stelle nur als Methode zur Herstellung gewisser Arten von Hydrosolen, namentlich solcher der edleren Metalle, erwähnt, da später ausführlicher von ihr die Rede sein wird.

Werden Gold-, Silber- und Platinverbindungen in Lösungen, die kleine Mengen von Gelatine, Eiweiß, Gummi oder ähnlichen Stoffen enthalten, reduziert, so läßt sich zunächst das kolloide Metall in viel höheren Konzentrationen erhalten als sonst; weiter ist es aber auch, einmal entstanden, in viel geringerem Maße den Einflüssen zugänglich, die auf eine Fällung hinwirken, und schließlich wird beim Eindunsten ein trockener, fester Rückstand erhalten, der, im Gegensatz zum sonstigen Verhalten solcher Trocknungsprodukte, durch einfache Berührung mit Wasser das Metall zurückbildet.

Solche „geschützte" Hydrosole von Gold, Silber und einigen Metallen der Platingruppe sind neuerdings wegen ihrer medizinischen und sonstigen Verwendung von Bedeutung geworden. Sie werden erhalten, wenn die Metallsalzlösungen in ausprobierten Verhältnissen mit gewissen Abbauprodukten von Eiweißkörpern, z. B. der Lysalbin- und Protalbinsäure, die selbst von kolloider Beschaffenheit sind, versetzt und etwa mit Hydrazin reduziert werden. Auf diese Weise sind Präparate, die zu mehr als der Hälfte ihres Gewichtes aus Metall bestanden und sich freiwillig in Wasser zu tiefdunklen Hydrosolen zerteilten, gewonnen worden.

Während bei diesen namentlich von Paal dargestellten Metallsolen das Schutzkolloid als solches dem Reduktionsgemisch zugesetzt wird, beruht in anderen Fällen die Entstehung eines reversiblen Metallkolloids darauf, daß die Reaktion selbst nebenher ein schützendes Kolloid liefert. Hierher gehören Präparate, die schon vor fast dreißig Jahren von Carey Lea dargestellt wurden und als „wasserlösliches" oder „allotropes" Silber berühmt waren. Vermischt man eine Lösung von salpetersaurem Silber mit Eisenvitriol und zitronensaurem Natrium nach bestimmter Vorschrift, so entsteht ein violetter Niederschlag, der sich in Wasser wieder zu einem Sol zerteilen läßt. Mehrmals durch Salzzusatz gefällt und gelöst, ist das Kolloid schließlich so weit gereinigt, daß es beim Eintrocknen eine immer noch lösliche, metallglänzende Masse gibt, die zu mehr als 97 % aus metallischem Silber, im übrigen aus einer kolloiden Verbindung des bei der Reduktion entstandenen dreiwertigen Eisens mit Zitronensäure besteht. Es handelt sich hier um nichts als um kolloides Silber, und die letztgenannte „Verunreinigung" ist für das Produkt insofern wesentlich, als sie als Schutzkolloid wirkt und dem eingetrockneten Metall die Zerteilbarkeit verleiht.

Die Mengen eines Schutzkolloids, die hinreichen, um beträchtliche Mengen eines anderen Stoffes in kolloider Zerteilung festzuhalten oder in sie überzuführen, sind oft sehr klein; ihre Bildung durch chemische Wirkung des Wassers ist häufig die Ursache, daß pulverige Körper beim Anrühren mit Wasser freiwillig ein Sol geben. So ist auf die Entstehung von Spuren kolloider Oxyde, die als Erleichterung für die Solbildung und Schutz für das Produkt dienen können, sehr wahrscheinlich die Kolloidisierung von kompaktem Wolframmetall zurückzuführen, die eine Zeitlang eine Rolle spielte bei der technischen Herstellung der Metallfäden für die Wolframlampen. Um sie herbeizuführen, wurde gepulvertes Wolframmetall abwechselnd einer mechanischen Bearbeitung durch Mahlen und einer chemischen Behandlung mit Säuren und Laugen unterworfen, die keinen sichtbaren Angriff hervorbringen. Nach einiger Zeit aber geht das Metall ziemlich unvermittelt freiwillig in eine vollständig kolloide Aufschlämmung über, die, eingedunstet, als gelatinöser Brei durch Düsen gedrückt werden kann, wobei Schnuren kolloiden Wolframs entstehen, die beim Erhitzen durch Sinterung feine Drähte geben. —

Die hier gegebene Übersicht über die Darstellungsverfahren zeigt, daß die künstlichen Kolloide nach der Art ihrer Gewinnung und ihres Verhaltens mannigfach verschiedene Gruppen bilden, und noch andere Typen werden bei Besprechung bestimmter Erscheinungen gelegentlich erwähnt werden. Sehr verschieden sind auch die Konzentrationen, mit denen der zerteilte Stoff in der Flüssigkeit auftreten kann. Bei reinen, ungeschützten Metallsolen erreicht der Gehalt nur selten Werte über 1 %, gewöhnlich hält er sich um 0,1 %. Etwas konzentrierter — 3 bis 4 prozentig — können die Hydrosole von Hydroxyden und Sulfiden werden. Von Kieselsäure stellte Graham ein 10 prozentiges Sol dar, und

neuerdings wurden vom Schwefel 50—60 prozentige Sole erhalten. Sehr viel konzentrierter werden die natürlichen und ihnen nahe stehenden Kolloide, an denen speziell Graham seine Untersuchungen ausführte, da sie ja kontinuierlich in den festen Zustand übergehen; wo sie als Schutzkolloide herangezogen werden, treten infolgedessen auch andere Stoffe mit hohen Konzentrationen in kolloide Zerteilungen ein.

Zehnte Vorlesung.

Klassen der Kolloide.

1. Kolloide und Suspensionen.

Wenden wir uns, nachdem uns an der Hand der mannigfaltigen Methoden zur künstlichen Darstellung von Kolloiden sehr verschiedenartige kolloide Systeme vor Augen getreten sind, wieder deren näherer Charakterisierung zu, so kann davon ausgegangen werden, daß entsprechend der von uns bisher eingehaltenen Betrachtungsweise Kolloide ihrem Zerteilungszustande nach eine Mittelstellung zwischen echten Lösungen und Suspensionen einnehmen. Die mancherlei Vergleichungspunkte, die sich zu den Lösungen ergeben, werden betont, wenn man von „kolloiden Lösungen" spricht; auf die Ähnlichkeit mit Suspensionen wird hingewiesen, wenn man diese als „echte" oder „grobe" Suspensionen den Kolloiden gegenüberstellt.

Suspensionen. Als Vertreter „grober" Suspensionen können etwa Quarzaufschlämmungen und Tontrübungen gelten, die zusammen ein weites Gebiet allmählich sich abstufender Dispersität umfassen, da jene mit Teilchen von 100—200 μ die unmittelbare Sichtbarkeit erreichen, diese sich in das Gebiet ultramikroskopischer Dimensionen verlieren.

Allgemein gesprochen hat man eine Suspension vor

sich, wenn mikroskopische oder makroskopische feste Partikel oder Flüssigkeitströpfchen so in einer Flüssigkeit verteilt sind, daß das Ganze wenigstens eine Zeitlang als besonderes Gebilde beobachtet werden kann; das aber ist natürlich nur dann der Fall, wenn der zerteilte Stoff im umgebenden Medium nicht oder nur wenig löslich ist. Da es sich hier um eine Vergleichung mit kolloiden Lösungen handelt, werden zunächst nur solche Suspensionen ins Auge gefaßt, bei denen die Mengen des zerteilten Stoffes und des Zerteilungsmittels in einem ähnlichen Verhältnis stehen wie bei kolloiden Sytemen, die Flüssigkeit also an Masse bedeutend die disperse Phase übertrifft.

Bei dieser Voraussetzung hätte strenggenommen eine in mancher Beziehung eigenartige und wichtige Gruppe von Suspensionen auszuscheiden, die doch eine kurze Erwähnung beanspruchen darf: die zur Erkennung von bestimmten Stoffarten dienenden Fällungen der analytischen Chemie.

Die Eigenschaften dieser Niederschläge, ihre Farbe, ihr Zerteilungsgrad, ihre ganze Erscheinungsform, für die — um einen Ausdruck Liebigs zu gebrauchen — ein „Augengedächtnis" zu haben, die Routine des Analytikers ausmacht, sind durchaus an den Zustand der Zerteilung in Wasser gebunden, denn niemals lassen dieselben Stoffe als getrocknete Pulver auch nur annähernd die feine Unterscheidung zu wie im Momente der Fällung, wo sie in der Flüssigkeit suspendiert sind. Aber diese Suspensionen sind als solche gewöhnlich wenig beständig; es tritt rasch eine Scheidung zwischen Dispersionsmittel und Niederschlag ein, die ja zur Durchführung analytischer Trennungen erwünscht und durch Wahl geeigneter, nicht zu kleiner Konzentrationen der Reagenzien gerade angestrebt wird. Nur bei großer Verdünnung einer der Reaktionskomponenten entstehen häufig echte Suspensionen, die sich äußerst langsam absetzen, und an denen

dann allerdings wesentliche Merkmale der Suspensionen verfolgt werden können.

Zu solchen Merkmalen gehört zunächst, daß die Eigenschaften des Mediums durch den in ihm suspendierten Stoff kaum verändert zu sein scheinen. Innere Reibung und Oberflächenspannung sind dieselben wie bei der reinen Flüssigkeit, und die Dichte ist nur so weit geändert, als ein Teil von ihr durch den suspendierten Stoff ersetzt ist. Anderseits wird z. B. die Farbe der Suspension in Wasser oder in einem andern farblosen Medium ausschließlich durch die suspendierten Teilchen bestimmt und ist von derselben Art, wie sie der Stoff nach dem Absitzen zeigt.

Als äußerliches Kennzeichen einer Suspension wird betrachtet, daß man die beiden Phasen durch mechanische Operationen, wie Abgießen durch Filter mit hinreichend feinen Poren, Dekantieren u. ä., voneinander trennen kann.

Gerade hierbei aber zeigt sich recht deutlich, wie die Eigenschaften der Suspensionen stetig in die der Kolloide übergehen.

Filter von bestimmter Porenweite sind Meßvorrichtungen für Teilchengrößen. Wie wir sahen, werden im allgemeinen Teilchen von 1—0,1 μ noch von Papierfiltern zurückgehalten. Jedem Chemiker aber sind die hartnäckig durchs Filter laufenden Suspensionen kalt gefällten Bariumsulfats und anderer Verbindungen wohlbekannt, die man nach dem Aussehen für kolloide Zerteilungen halten könnte, wenn sie sich nicht beim Stehen ganz allmählich, aber unzweideutig unter der Wirkung der Schwere ohne merkbare Teilchenvergrößerung absetzen würden. Außerdem geht von fast allen festen, namentlich amorphen Fällungen bei den Trennungsoperationen ein kleiner Anteil durch das Filter, da er aus Teilchen von kolloider Größenordnung besteht. Er kann sich oft der unmittelbaren Beobachtung entziehen und hat so früher Anlaß zu manchen Ungenauigkeiten — z. B. bei den die

höchste Exaktheit erfordernden Analysen zur Ermittlung von Atomgewichten — gegeben. Seine Anwesenheit verrät sich aber sofort durch das von ihm bei intensiver seitlicher Beleuchtung reflektierte Licht. Diese Niederschläge also, die zu fein sind, um auf einem Filter gesammelt zu werden, geben wie ein Nebel den Tyndallschen Effekt, der die geringsten Heterogenitäten so überaus empfindlich anzeigt, und sogar ihre Menge läßt sich aus der Helligkeit des abgebeugten Lichtes bestimmen.

Auch in anderen Eigenschaften zeigt sich die Annäherung von Suspensionen an das Verhalten von Kolloiden. Die Brownsche Bewegung tritt an Teilchen bis zu 1 μ Durchmesser auf. Sie ist daher unter dem Mikroskop noch beobachtbar, und aus der Verteilung unter der Wirkung der Schwere läßt sich der Einfluß der Molekularbewegung bis zu noch etwas größeren Dimensionen feststellen; da aber die Partikel vieler Suspensionen wesentlich größer sind, so ist sie nicht als ausschlaggebendes Merkmal suspendierten Teilchen zugeordnet. Jedoch mag daran erinnert sein, daß die Versuche von Perrin, die die Theorie der Brownschen Bewegung als Molekularbewegung wesentlich haben begründen helfen, mit suspendierten Mastixkörnern ausgeführt wurden, und ältere Beobachtungen an Suspensionen von Graphit, Zinnober, Glimmer, die Exner angestellt hat, haben gezeigt, daß suspendierte Teilchen sehr lebhaft auf die Molekularkräfte des umgebenden Mediums reagieren und sich also in den Dimensionen kolloiden Teilchen nähern.

Dem entspricht es, daß der suspendierte Stoff eine im Verhältnis zu seiner Masse sehr große Oberfläche besitzt und daß Erscheinungen, die von der Oberfläche abhängig sind, sich an ihm recht ausgesprochen bemerkbar machen können.

Auch für diese Eigentümlichkeit von Suspensionen liefern die analytischen Niederschläge bekanntes Erfah-

rungsmaterial. Die Empfindlichkeit vieler Reaktionen beruht darauf, daß ein zur Ausscheidung gebrachter Stoff in Gestalt einer sehr feinen, bis an die Grenze kolloider Zerteilung gehenden Suspension, daher mit sehr großer Oberfläche erhalten wird und so der Erkennbarkeit durch Lichtabsorption und -reflexion, für die hauptsächlich die Oberfläche in Betracht kommt, die günstigsten Verhältnisse geboten sind. Die Möglichkeit, z. B. im Quellwasser, sehr geringe Mengen von Chlor durch Chlorsilberbildung, oder Ammoniak durch den Niederschlag mit alkalischer Quecksilberjodidlösung, dem sogenannten Neßlerschen Reagens, nachzuweisen, sind nur zwei der geläufigsten Beispiele, die sich beliebig vermehren ließen.

Anderseits machen sich an den analytischen Fällungen oft auffällig die Konzentrationsänderungen bemerkbar, die allgemein eintreten, sobald feste Grenzflächen mit Lösungen in Berührung treten. Das „Mitreißen" von gelösten Fremdstoffen durch Niederschläge, ihre mangelhafte Auswaschbarkeit sind Folgen der Adsorptionswirkungen, die diese Art von Suspensionen vermöge ihrer stark entwickelten Oberfläche ausüben.

Suspensionen sind keine stabilen Gebilde. Man braucht sie, um das zu erkennen, meist nur ähnlich kurze Zeit zu beobachten wie einen Rauch oder Nebel. Die einzige Zustandsänderung aber, die den ganzen Charakter und Eindruck dieser Art von flüssigen dispersen Systemen bestimmt, besteht in der Sedimentation, dem Absitzen der dispersen Phase, und der Unterschied zwischen verschiedenen Suspensionen liegt in der Geschwindigkeit, mit der sie sedimentieren. Diese selbst ist abhängig von den Faktoren der Stokesschen Gleichung, die auch das Fallen von Nebeln beherrscht, — dem Teilchenradius, der Differenz zwischen der Dichte der Teilchen und des Mediums, der inneren Reibung, d. h. der Zähigkeit des letzteren; und geradeso, wie man bei einem Nebel aus der

Geschwindigkeit, mit der sich die obere Grenze beim Fallen verschiebt, Schlüsse auf die durchschnittliche Größe seiner Tröpfchen ziehen kann, läßt sich auch bei Suspensionen und Niederschlägen die Schnelligkeit, mit der sie sich in der Flüssigkeit absetzen, als Kriterium für Zerteilungsgrad und -art benutzen.

Sehr bemerkenswert ist nun, daß die Sedimentation von Suspensionen durch Elektrolyte eine starke Beschleunigung erfahren kann. Zwar ist ein solcher Zusatz bei den groben Systemen mit Teilchen von 10—100 μ ohne beobachtbare Wirkung. Bei den feineren Suspensionen aber, namentlich bei denen, die man mitunter mit der Bezeichnung „Trübungen" als besondere Stufe zwischen die gröberen Suspensionen und Kolloide einreiht, löst er zuerst eine Flockenbildung und dann ein rasches Absitzen aus. Die Empfindlichkeit gegen Elektrolyte ist ähnlich groß wie bei den eigentlichen Kolloiden. Gegenüber den in diesen hervorrufbaren Fällungen aber besteht ein wesentlicher Unterschied darin, daß nach Entfernung der elektrolythaltigen Flüssigkeit das niedergefallene Material vollständig zu der ursprünglichen Form zerteilt werden kann; es hat sich beim Niederfallen also nur der Abstand der Teilchen voneinander, nicht ihre Größe geändert.

Suspensionskolloide. Will man nun die Kolloide selbst durch eine Vergleichung mit den Suspensionen charakterisieren, so wird man zuerst hervorheben müssen, daß die Verhältnisse nicht bei allen Objekten gleichartig sind, und daß vor allem die Beschreibung, die Graham von den kolloiden Systemen gegeben hat, durch Hinzufügung einer zweiten großen Klasse von teilweise ganz andersartigem Verhalten ergänzt werden muß.

Auf Kolloide von der Art der Metall- und Sulfidsole z. B. paßt Grahams Beschreibung zwar insofern, als auch ihnen die Diffundierbarkeit fehlt und sie infolge-

dessen von Scheidewänden, wie Pergament u. a., zurückgehalten werden, so daß hierin in der Tat das allgemeinste und vom praktischen Standpunkt sicherste Erkennungszeichen des kolloiden Zustands liegt. Jedoch vollzieht sich bei ihnen weder die Ausscheidung des zerteilten Stoffes allmählich, noch hat das ausgeschiedene Material die gallertartige, gequollene Beschaffenheit der leimartigen Substanzen, und noch andere tiefgehende Abweichungen treten auf.

Gerade aber nur diese Sole können in Betracht gezogen werden, wenn es sich darum handelt, eine Parallele zwischen Kolloiden und Suspensionen zu ziehen.

Man wird allerdings das Hydrosol eines Metalls, wie es nach einer der beschriebenen Reduktionsmethoden gewonnen wird, ohne weiteres schwerlich zu den Suspensionen zählen, weil es selbst feinste Filter unbeeinflußt passiert und das zerteilte Metall sich nicht allmählich zu Boden setzt. Aber ein prinzipieller Gegensatz zu den Suspensionen kann daraus nicht hergeleitet werden, denn selbst bei unzweifelhaften Suspensionen, wie den Tontrübungen, verschiebt sich die langsam fallende obere Grenze des feinverteilten Materials oft selbst in Monaten kaum um sichtbare Beträge, und anderseits geht von jedem Niederschlag ein größerer oder geringerer Anteil durch das Filter, der erst mit Hilfe der Lichtabbeugung im Filtrat aufgesucht werden muß.

Der Unterschied beruht nur auf der durchschnittlichen Größe der schwebenden Teilchen, die allein für das Gesamtverhalten des Systems bestimmend ist. Für das Sol liegt die Heterogenität vollständig im ultramikroskopischen Gebiet und jenseits der Porenweite gewöhnlicher Filter. Infolgedessen ist die Brownsche Bewegung, die bei Suspensionen fehlen kann, eine wesentliche Eigenschaft kolloider Teilchen, und die Impulse, die diese durch die Moleküle der Umgebung erhalten, sind wahrscheinlich

13*

überhaupt eine der hauptsächlichsten Ursachen dafür, daß sie dauernd in der Flüssigkeit schweben.

Auch andere Eigentümlichkeiten, die die Sole von den Suspensionen zu unterscheiden scheinen, sind nur Folge- und Begleiterscheinungen der für die dispersen Bestandteile charakteristischen Teilchengrößen.

Solche Verschiedenheiten zwischen beiden Arten von Zerteilungen zeigen sich z. B. in Hinsicht auf die Lichtabsorption. Die Farbe des zum Sol zerteilten Materials ist nicht immer diejenige, die auch an dem kompakten oder selbst feingepulverten festen Stoff zu beobachten ist. Zwar erkennt man unschwer an der Farbe der klar durchsichtigen Sole von Arsen- oder Antimonsulfid die Stoffe wieder, die sonst als gelbe oder orangefarbene feste Niederschläge erhalten werden und auch als getrocknete Pulver dasselbe Aussehen behalten. Die Hydrosole von Metallen aber erscheinen, im auffallenden Lichte betrachtet, vielfach als graue Trübungen ohne individuelle Lichtabsorption, während sie meist mit ausgesprochenen Farben durchsichtig sind, die bei den Zerteilungen verschiedener Metalle einander sehr ähneln, anderseits bei demselben Stoff stark variieren können. So läßt sich Gold in Wasser sowohl zu hochroten wie zu tiefblauen Solen zerteilen, zwischen denen alle Nuancen von Violett als Übergangsfarben auftreten, und klar durchsichtige Flüssigkeiten reihen sich in stetiger Abstufung goldschimmernden Trübungen an.

Gemeinsam aber ist diesen Solen mit den Suspensionen, daß die Eigenschaften des Mediums durch den kolloiden Stoff wenig geändert sind. Die innere Reibung der Flüssigkeit ist kaum beeinflußt, und die Dichte weicht nicht ab von dem, was nach den Dichten der Komponenten zu erwarten ist; es tritt also durch die kolloide Zerteilung weder eine Verdichtung noch Ausdehnung ein, wie man dies etwa bei der Auflösung von Salzen und anderen Stoffen be-

obachten kann. Auch das Lösungsvermögen des Wassers z. B. für Gase ist fast das gleiche geblieben, und wie in dieser sind in anderen Beziehungen die Eigenschaften des Sols diejenigen des Lösungsmittels.

Dagegen treten bei kolloiden Zerteilungen in gesteigertem Maße die Oberflächenwirkungen auf, die auch von suspendierten Materialien ausgehen. Die Adsorption gelöster Stoffe durch Kolloide ist wegen ihres Betrages und ihrer Häufigkeit eine Erscheinung von besonderer Bedeutung. Sie folgt jedoch, in ihren Grundzügen wenigstens, den Gesetzen, die für Suspensionen und weiterhin für feste Grenzflächen überhaupt gelten, so daß die früher hergeleitete Beziehung

$$\frac{x}{a} = k \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

auch bestehen bleibt, wenn a die Menge eines kolloid zerteilten Adsorbens bedeutet. Anderseits werden Kolloide der hier ins Auge gefaßten Art von festen Körpern selbst nur wenig adsorbiert und zeigen auch hierin ein den Suspensionen ähnliches Verhalten, denn sie unterscheiden sich damit nicht nur von regelrecht gelösten Stoffen, sondern auch von jenen Kolloiden, auf die sich Grahams Beschreibung bezog.

Der Gegensatz zwischen den verschiedenen Gruppen kolloider Systeme, die hier in Frage kommen, konzentriert sich im Verhalten gegenüber Elektrolyten, das infolgedessen oft als einfaches experimentelles Kriterium benutzt werden kann, wenn es gilt, ein spezielles Objekt der einen oder andern Klasse von Gebilden einzuordnen.

Kolloide von der Art der Metallsole teilen äußerlich mit feinen Suspensionen die außerordentliche Empfindlichkeit gegen bestimmte Elektrolyte; die durch sie hervorgerufenen Wirkungen sind jedoch in beiden Gruppen sehr verschieden.

Während das in einer Suspension durch kleine Elektrolytmengen zu beschleunigtem Fallen gebrachte Material sich wenig von dem ursprünglich zerteilten unterscheidet und nach Entfernung der fällenden Verbindungen wieder suspendiert werden kann, macht sich in den Solen eine durchgreifende Änderung von Eigenschaften, namentlich in der Beziehung zur Lichtabsorption geltend, die nicht ohne weiteres wieder rückwärts zu leiten ist.

Aus den bunten Metallsolen scheiden sich, nachdem eine bestimmte, aber von Fall zu Fall wechselnde Menge des fällenden Elektrolyten zugesetzt ist, dunkle, glanz- und farblose Pulver aus, die sich nach Entfernung der Flüssigkeit mit reinem Wasser nur zu ebensolchen unscheinbaren, mehr oder minder schnell wieder fallenden Suspensionen aufschlämmen, nicht aber zu den ursprünglichen beständigen Solen zerteilen lassen. Andere Sole reagieren in derselben Weise und lassen sich auf Grund dieses Verhaltens mit den kolloiden Metallen zu einer Gruppe zusammenordnen, die, wie sich zeigen wird, auch nach anderen Eigenschaften aufgestellt werden kann. Sie unterscheiden sich von den Kolloiden, die Graham untersuchte, vor allem auch dadurch, daß der kolloide Stoff sofort eine vollkommene Trennung von der Flüssigkeit erfährt und, ohne Zwischenstufen einer „pektösen" Form zu durchlaufen, in einen festen Zustand übergeht, der allerdings noch nicht das letzte Stadium der Verdichtung zu sein braucht.

Die weiteren Eigentümlichkeiten dieser Elektrolytfällung werden später ausführlich behandelt. An dieser Stelle kann zusammenfassend gesagt werden, daß in vielen Einzelheiten ein gleichartiges Verhalten an Suspensionen und Kolloiden von der Art der Metallsole verfolgbar ist und eine stetige Änderung der Eigenschaften beide Klassen flüssiger Zerteilungen verbindet, bei den extremen Gliedern aber ausgesprochene und augenfällige

Unterschiede hervortreten, die als Folge des Zerteilungsgrades angesehen werden müssen. Ein solches Verhältnis berechtigt dazu, die hier betrachteten Kolloide als „Suspensionskolloide" zu charakterisieren.

2. Emulsionskolloide.

Allgemeiner Begriff. Neben den suspensionsähnlichen Kolloiden gibt es eine Klasse von anderen, die sich wesentlich von Suspensionen fester Teilchen unterscheiden; sie zeigen eher Eigenschaften von Zerteilungen, die sich beim Absetzen in zwei Flüssigkeitsschichten trennen, und da man solche Zerteilungen Emulsionen nennt, werden sie als „Emulsionskolloide" bezeichnet.

Von Emulsionen spricht man, wenn zwei Flüssigkeiten derart ineinander zerteilt sind, daß das Gebilde wenigstens eine Zeitlang als solches beobachtet werden kann und die Heterogenität ohne weiteres oder wenigstens mikroskopisch sichtbar wird. Sie entstehen unter anderem, wenn zwei nicht mischbare Flüssigkeiten, wie Öl und Wasser, miteinander geschüttelt werden, oder wenn eine flüssige, nicht lösliche Substanz in einer zweiten Flüssigkeit zur Ausscheidung kommt, doch hat man die Emulsionen den Suspensionen fester Stoffe durchaus an die Seite zu stellen und begreift sie vielfach mit unter deren Namen. Im allgemeinen sind an ihren groben Formen noch wenig besondere Eigentümlichkeiten aufweisbar. Wie bei den Suspensionen aber kann sich die Teilchengröße ganz allmählich abstufen, bis die kolloiden Dimensionen erreicht sind und damit Systeme von ausgesprochenerem Verhalten entstehen. Hierzu gehören z. B. die Trübungen, die man erhält, wenn eine warme Lösung von Benzol in Wasser rasch abgekühlt wird, oder jene Wassernebel, die beim Vermischen wasserhaltigen Alkohols mit Benzol entstehen und erzeugt werden, um einen geringen Wassergehalt im Alkohol nachzuweisen.

Jedoch sind derartige unzweideutig aus zwei Flüssigkeiten gebildete Systeme mit ultramikroskopischen Tröpfchen nicht die einzigen, an die man zu denken hat, wenn von Emulsionskolloiden die Rede ist. Vielmehr rechnet man zu ihnen den größten Teil der Kolloide nach Grahams Charakterisierung, bei denen der flüssige Zustand der dispersen Phase durchaus nicht immer ohne weiteres erwiesen ist.

Der Vergleich und die Zusammenstellung dieser Kolloide mit den Emulsionen gründet sich hier wesentlich auf zwei Momente. Das eine ist die Durchsichtigkeit, die diese Systeme auch in hohen Konzentrationen bewahren, während z. B. die Metallsole bereits bei einem vergleichsweise sehr geringen Gehalt an dispersem Stoff eine außerordentlich starke Lichtabsorption aufweisen. Das andere liegt darin, daß bei der Trennung von dispersem Stoff und Medium jene gallertartigen, „flüssig-festen“ Abscheidungen entstehen, die oben schon kurz gekennzeichnet wurden und in der Tat oft den Eindruck mit Wasser nicht mischbarer Flüssigkeiten machen.

Von den unterscheidenden Eigentümlichkeiten dieser Klasse erhält man ein erstes Bild, wenn man sich das Verhalten typischer Vertreter, wie Gelatine oder Gummi u. ä., gegenwärtig hält.

Hier sind Eigenschaften des Lösungsmittels, die für den ganzen Eindruck wichtig sind, wesentlich geändert, oder solche des Kolloids ergeben sich nicht additiv aus denen der Komponenten.

Beim Quellen der Gelatine oder Stärke und bei ihrer schließlich vollkommenen Zerteilung in Wasser tritt eine Volumenverringerung ein; in anderen Fällen beobachtet man wohl auch eine Ausdehnung; die Dichte entweder des Wassers oder des zerteilten Stoffes oder beider hat also mit dem Eintritt in den neuen Zustand eine Änderung erfahren.

Gleichzeitig wächst oft die innere Reibung beträchtlich — man braucht nur an die typische Zähigkeit von Gummi- oder Gelatinelösungen zu denken; bei anderen tritt eine starke Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers mit ihren Begleit- und Folgeerscheinungen in den Vordergrund.

In der Vorlesung über die Erscheinungen an Grenzflächen wurde dargelegt, daß die Oberfläche einer Flüssigkeit für Stoffe, die ihre Spannung vermindern, ein höheres Lösungsvermögen hat als ihre innere Masse. Dasselbe gilt auch für Stoffe, die sich nicht als osmotisch wirksame und diffusionsfähige Lösungsbestandteile in der Flüssigkeit befinden, sondern in kolloider Form in ihr zerteilt sind. Solche Stoffe konzentrieren sich daher ebenfalls in den Grenzflächenschichten und kommen schließlich wohl in Gestalt von mehr oder minder zusammenhängenden Häuten an den Gefäßwandungen oder den freien Flüssigkeitsoberflächen zur Ausscheidung; namentlich Eiweißkörper und ihre höheren Spaltungsprodukte zeigen in ausgesprochener Weise ein derartiges Verhalten. Sind die Mengen kolloider Bestandteile sehr klein, so kommt es meist nicht ohne weiteres zu einer Absonderung; wohl aber offenbart sich ihr Vorhandensein dadurch, daß die Fähigkeit, einen haltbaren Schaum zu bilden, stark erhöht wird. Durch die Entstehung von Schaumlamellen wird auf kleinem Raume die Oberfläche der Flüssigkeit beträchtlich vergrößert, und an ihr wieder konzentriert sich der wirksame Stoff als Folge derselben Eigenschaft, durch die er die Schaumbildung verursacht, nämlich gerade dadurch, daß er die Grenzflächenspannung herabzusetzen vermag. So kann man ihn durch die unter Umständen mehrfach wiederholte Abstreifung des Schaumes aus der Flüssigkeit in ähnlicher Weise entfernen, wie man einer Lösung durch Ausschütteln mit einer zweiten nicht mischbaren Flüssigkeit eine gelöste Substanz entzieht, die

sich reichlicher in ihr löst, und es lassen sich z. B. Eiweißstoffe und die kolloiden Bestandteile von Seifenlösungen vermöge ihrer Anhäufung auf Schaumhäuten aus wässerigen Flüssigkeiten weitgehend beseitigen. Auch darin äußert sich der Einfluß, den kolloide Stoffe dieser Art auf die Grenzflächen der Flüssigkeit haben, daß sie selbst stark von festen Stoffen mit großer Oberfläche adsorbiert werden können, während auf der andern Seite auch von ihnen gewisse Adsorptionswirkungen ausgehen. Die Löslichkeit von Gasen in Wasser wird unter Umständen merklich vermehrt, wenn sich kolloide Substanzen in ihm vorfinden, und es ist wahrscheinlich, daß diese Steigerung mit der Aufnahme von Gasen durch poröse Körper wie Holzkohle in Parallele zu bringen ist.

Optisches Verhalten. In optischer Hinsicht fällt im Gegensatz zu Kolloiden von der Natur der Metall- und Sulfidsole neben der größeren Durchsichtigkeit das gleichartige Aussehen ganz verschiedener Stoffe besonders auf.

In den „Lösungen" von Stärke, den Solen von Kieselsäure und vielen Metallhydroxyden, Zerteilungen von Harz in Wasser u. a. m. erkennt man die besondere Natur des zerteilten Stoffes ohne weiteres ebensowenig wie in den wirklichen Lösungen farbloser Substanzen. Die Flüssigkeiten erscheinen selbst bei verhältnismäßig geringem Gehalte an fremdem Stoff in der Aufsicht bläulich getrübt, während sie mit gelbroten und orangefarbenen Tönen durchsichtig sind. Es gehen also durch sie die langwelligen gelben und roten Strahlen hindurch, während die kurzwelligen blauen und violetten abgebeugt werden. Ein dünner Rauch zeigt das gleiche Verhalten, da er auch, gegen einen dunklen Hintergrund gesehen, blau erscheint, gegen helles Licht aber gelbrot durchscheinend ist.

Mit ihm zusammen gewinnen die Kolloide dieser Art durch ihr optisches Verhalten ein besonderes Interesse: Sie werden zu Modellen für die Entstehung des blauen

Himmelslichtes, indem sie Erscheinungen hervortreten lassen, die nach der Theorie Lord Rayleighs im Gasraum der Atmosphäre an den sehr viel kleineren Molekülen zustande kommen, wenn das Licht durch sehr viel dickere Schichten hindurchgegangen ist.

Aber auch schon bei den „künstlichen Himmeln" muß man auf eine außerordentliche Feinheit der Partikel schließen. Da diese nur für die kürzesten Lichtwellen ein Hindernis bieten, die längeren Wellen aber ohne abgebeugt zu werden an ihnen vorbeigehen, sind sie selbst offenbar sehr klein, und in der Tat lehrt die ultramikroskopische Betrachtung, daß die Zerteilungen, von denen hier die Rede ist, hauptsächlich aus Amikronen bestehen, und nur der Tyndallsche Lichtkegel, die diffuse Zerstreuung des Lichtes durch die Gesamtheit der Teilchen, läßt ihre Heterogenität erkennen.

Verhalten gegen Elektrolyte. Auch im Verhalten gegenüber fremden Stoffen, zunächst namentlich Elektrolyten, weichen die Kolloide von der Art des Gummis, der Stärke, der Gelatine usw. wesentlich ab von dem, was man bei einem Metallsol beobachtet.

Während das kolloid zerteilte Metall äußerst empfindlich gegen geringe Elektrolytzusätze ist, sich plötzlich unter ihrer Wirkung vollständig vom Lösungsmittel trennt und sich nicht ohne weiteres wieder in den Solzustand zurückversetzen läßt, werden jene Kolloide durch Salze nur schwer gefällt. Auf Näheres hierüber wird später zurückzukommen sein. Hier genügt es, als Gegensatz zu dem, was bei den Suspensionskolloiden Regel ist, darauf hinzuweisen, daß die Fällung reversibel oder irreversibel sein kann, und daß sie nicht sofort eine vollständige Scheidung zwischen den Phasen herbeiführt. Bei der Fällung von Albumin z. B. entstehen zwei flüssige Schichten, von denen eine jede, nur in verschiedenem Verhältnis, Wasser, Albumin und das fällende Salz enthält

— ein Verhalten, das einigermaßen verständlich macht, warum man diese Art von Kolloiden mit Emulsionen vergleicht, aus denen zwei ineinander verteilte Flüssigkeiten schichtenweise zur Abtrennung kommen können. Bei anderen Gliedern dieser Klasse, z. B. Gelatinelösungen oder Kieselsäuresolen, entsteht ein eigentümliches Koagulationsprodukt, das als ein plastisches, formhaltendes Material den Raum der ursprünglichen Flüssigkeit vollkommen erfüllt.

3. Stabile und instabile Kolloide.

Das hiermit skizzierte Verhalten ist sowohl im Hinblick auf die Rolle, die dieser Typus von Kolloidsubstanzen in der Natur spielt, als auch für die experimentelle Praxis ihrer Handhabung und Unterscheidung von großer Bedeutung, und man stellt daher die beiden verglichenen Gruppen gerade nach ihrer Beeinflußbarkeit durch Elektrolyte als stabile und instabile Kolloide einander gegenüber. Es ist dabei bemerkenswert, daß die stabilen Kolloide sogar befähigt sind, ihre Elektrolytfestigkeit auf instabile zu übertragen und für diese als „Schutzkolloide" zu wirken, womit auch noch in anderen Richtungen ein verändertes Verhalten herbeigeführt und namentlich die Herstellung wesentlich konzentrierterer Sole ermöglicht wird.

Aber auch diese beiden Klassen bilden mit den angeführten Merkmalen nur extreme Glieder einer stetigen Übergangsreihe. In der Mitte zwischen ihnen stehen kolloide Lösungen, wie die der Metallhydroxyde, die durch hydrolytische Spaltung von Salzen im Dialysator erhalten werden. Aus solchen scheiden sich beim Eintrocknen zuerst gelatinöse, stark wasserhaltige Massen ab, die allmählich in harte, glas- oder opalartige Bruchstücke übergehen; sie verhalten sich also geradeso wie Kieselsäure oder Gelatine, die zu den „stabilen" Kolloiden zählen.

Daneben aber sind die flüssigen Metallhydroxydsole außerordentlich empfindlich gegen Elektrolyte und würden unter diesem Gesichtspunkt zu der „instabilen" Klasse zu rechnen sein.

Wie die Grenzen zwischen beiden Gruppen in einer allmählichen Abstufung der Eigenschaften verschwimmen, so ist von jeder von ihnen aus ein kontinuierlicher Übergang zu den wahren Lösungen verfolgbar.

Er vollzieht sich auf doppeltem Wege.

Wahre Lösungen können zunächst einmal durch Vergrößerung des Molekulargewichtes der gelösten Substanz in wachsendem Maße das Verhalten von Kolloiden annehmen, und zwar entstehen hierbei Systeme, auf die die Charakterisierung der stabilen Kolloide zutrifft: Kondensationsprodukte aus niederen Aminosäuren geben mit steigender Zahl der kondensierten, also zunehmender Größe ihrer eigenen Moleküle, Lösungen von mehr und mehr kolloider Beschaffenheit, obwohl der chemische Aufbau noch längst nicht an die Größenordnung kolloider Teilchen heranführt.

Große Moleküle besitzen anscheinend die Neigung, zu noch größeren Aggregaten zusammenzutreten, und man muß auf den Gedanken kommen, daß, wie auch Graham schon vermutet hat, die Fähigkeit, den kolloiden Zustand anzunehmen, mit der Kompliziertheit des chemischen Moleküls in Verbindung zu bringen ist. Wenn wirklich ein großes Molekulargewicht zur Entstehung kolloider Teilchen Anlaß gibt, so ist die Ursache dafür vielleicht darin zu suchen, daß mit zunehmender Größe und Raumerfüllung des Moleküls die freie Weglänge vermindert wird und mit der Vergrößerung des Moleküls Abweichungen von der Kugelform immer wahrscheinlicher werden; beides aber würde ein häufigeres Zusammenstoßen der Moleküle veranlassen und damit die Teilchenbildung begünstigen.

Das letztere ist wohl auch der Grund dafür, daß bei gewissen, meist hochmolekularen Stoffen, die in verdünnten Lösungen alle Eigentümlichkeiten der molekularen Zerteilung aufweisen, in konzentrierten Lösungen kolloide Eigenschaften hervortreten — der zweite Weg, auf dem man das Gebiet der kolloiden Zerteilungen stetig in das der wahren Lösungen übergehen sieht.

Man kann dies an manchen Farbstofflösungen beobachten; ein besonders interessantes Beispiel liegt im Hämoglobin, dem Farbstoff der roten Blutkörperchen, vor. Diese Substanz läßt sich durch Kristallisation reinigen, und ihre Molekulargröße konnte nach drei unabhängigen Methoden in Lösung übereinstimmend bestimmt werden — sie ist also ein „Kristalloid", das regelrecht gelöst wird und nach den Bestimmungen ein Molekulargewicht von zirka 16 500 hat. Anderseits diffundiert sie nicht durch Pergamentmembranen — ist also nach Grahams Merkmal ein Kolloid, und für ihre Teilchen haben sich Dimensionen berechnen lassen, die mit einem Durchmesser von 2,3—2,5 $\mu\mu$ denen der Amikronen mancher Goldsole nahestehen. In der Tat: „Blut ist ein ganz besonderer Saft!" — es stellt mit seinen Eigenschaften eine Verbindung zwischen den beiden Welten der Materie her, die man nach Graham in den Kolloiden und diffusionsfähigen gelösten Stoffen sehen sollte.

Elfte Vorlesung.

Die Zerteilungsart der Materie in kolloiden Lösungen.

Die kolloiden Zerteilungen sind weder von den groben Suspensionen noch von den wahren Lösungen durch einen scharfen Sprung in den Eigenschaften getrennt. Ob eine Zerteilung der einen oder der anderen Klasse von Systemen zuzuzählen ist, richtet sich nach der Zahl der Teilchen, in die eine gegebene Masse innerhalb der Flüssigkeit aufgelöst ist, und nach den Dimensionen der einzelnen Teilchen. Mit diesen Größen stehen andere Eigenschaften der zerteilten Materie — man mag sie für sich allein oder in ihren Beziehungen zu der sie umgebenden Flüssigkeit betrachten — in mehr oder weniger unmittelbarem Zusammenhang, und der ganze Charakter der Systeme, die Art ihrer Handhabung und die Methodik ihrer Untersuchung wird von ihnen bestimmt.

Die Größenordnung der Dispersität wird dadurch zu einem entscheidenden Faktor für die Erscheinungsform flüssiger Zerteilungen, und als erstes, was zur näheren Kennzeichnung der kolloiden Systeme zu geschehen hat, muß daher die Frage nach der Art und der Feinheit der Zerteilung, die für sie in Betracht kommen, beantwortet werden.

1. Die optische Inhomogenität.

Der allgemeine Nachweis und die Beurteilung der Dispersität kolloider Lösungen beruht in erster Linie auf der optischen Heterogenität, deren Wert und Bedeutung für die Erkennung und Untersuchung disperser Systeme schon oben bei der Betrachtung von Nebel und Rauch hervorgehoben wurde.

Bei unmittelbarer Betrachtung können kolloide Lösungen optisch homogen erscheinen. Sie sind in nicht zu

dicken Schichten vollkommen klar durchsichtig, und wenn sie auch vielfach in der Aufsicht und Durchsicht verschieden gefärbt sind, so ist doch daran zu erinnern, daß es auch gelöste Stoffe gibt, die einen Teil des empfangenen Lichts farbig zurückwerfen und einen zweiten nach der Ausplünderung durch die spezifische Absorption mit anderer Farbe hindurchlassen, d. h. fluoreszieren. Die im auffallenden Lichte blutrote, im durchtretenden grüne Lösung des Blattgrüns, der im auffallenden grün leuchtende, im durchfallenden gelbe Farbstoff Fluoreszein, das Eosin, das in Lösung Gelbgrün reflektiert, Rot aber durchläßt, sind Beispiele solcher Fluoreszenz. Von ihr unterscheidet sich das, was an kolloiden Lösungen beobachtet wird, grundsätzlich dadurch, daß das diffus zerstreute Licht polarisiert ist, während dies bei den fluoreszierenden Lösungen nicht der Fall ist, und man kann daher, wenn man beide Erscheinungen vergleichen will, bei ihnen höchstens von einer „Pseudofluoreszenz" sprechen, die besser „Opaleszenz" genannt wird.

Opaleszenz und Trübung. An Zerteilungen in gasförmigen Medien tritt diese Erscheinung im gewöhnlichen Licht, wenigstens unter Laboratoriumsbedingungen kaum hervor. Wohl aber zeigt sie sich, wenn feinste Nebel mit einem intensiven Lichtstrahl durchleuchtet werden, wie bei den früher beschriebenen Versuchen von Tyndall, oder wenn das Licht große Gasmassen passiert, und offenbart sich daher in den Phänomenen des blauen Himmels, der Luftfärbungen, der Dämmerungsfarben u. ä.

Die atmosphärische Luft erscheint trüb, wenn sie gegen einen weit entfernten dunklen Hintergrund betrachtet wird, weil dadurch dicke Schichten der Beobachtung unterworfen werden. Die Trübung verrät eine Abbeugung des Lichts an kleinen Teilchen, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß die in ihr zum Vorschein kommende Heterogenität durch feine, sonst nicht bemerkbare Nebel

oder vielleicht gar die Moleküle der Luftgase, wie manche Forscher vermutet haben, bedingt wird.

Die Wirkung kleinster Teilchen auf das Licht wächst mit den Strecken, die es in einem von ihnen erfüllten Medium zu durchmessen hat. Die immer wiederholte, an den einzelnen Teilchen minimale Abbeugung steigert sich schließlich zu einem merklichen Effekt. Je dicker die durchstrahlte Schicht ist, bei desto kleineren Dimensionen tritt die diskontinuierliche Beschaffenheit eines dispersen Gebildes hervor.

In den meisten kolloiden Lösungen zeigt sich nun meist eine Trübung im auffallenden Licht bei verhältnismäßig geringen Schichtdicken, und mindestens tritt sie gewöhnlich hervor, wenn nur einigermaßen größere Mengen betrachtet werden. Die Dispersität wird also hier schon durch unmittelbar feststellbare optische Inhomogenität angezeigt.

Aber mit zunehmendem Zerteilungsgrade wird die Ungleichartigkeit physiologisch immer schwerer nachweisbar, während sie umgekehrt um so deutlicher hervortritt, je größer die Teilchen werden, und außerdem fällt sie um so mehr in die Augen, je größer von Haus aus die Unterschiede in Lichtbrechungsvermögen und Farbe bei der zerteilten Substanz und dem Medium sind.

Tyndallkegel. Die Anwendung des Mikroskops schiebt die Grenze der beobachtbaren Heterogenität nicht wesentlich hinaus. Dagegen kann sie, auch ohne vergrößernde Hilfsmittel, bei intensiver Beleuchtung noch an der kegelförmigen Ausbreitung, die ein abgegrenztes Lichtbündel bei seitlicher Beobachtung zeigt, festgestellt werden, wenn das Mikroskop eine diskontinuierliche Struktur längst nicht mehr erkennen läßt. Kolloide Lösungen höchsten Zerteilungsgrades geben also wie andere trübe Medien den Tyndalleffekt, so daß dieser zu einem wichtigen Charakterisierungsmittel der Zerteilungen in Flüssigkeiten wird.

Wie weit aber sein Auftreten über die Zugehörigkeit zu den Kolloiden entscheidet, kann strittig sein. In der Tat erscheint der Lichtkegel in den klaren Solen von Arsensulfid, Gold u. a. sehr markant und läßt keinen Zweifel an deren disperser Beschaffenheit übrig. Man beobachtet ihn aber auch in Flüssigkeiten, die als vollkommen einheitlich oder als wahre Lösungen betrachtet werden. Das hat zu einem Teil seinen Grund darin, daß es schon sehr große Schwierigkeiten macht, Wasser von allen suspendierten Unreinigkeiten zu befreien, aber selbst wenn deren Beseitigung durch sorgfältigste Reinigungsverfahren garantiert scheint, ist es fraglich, ob es tatsächlich eine „optisch leere", d. h. beim Durchgang eines hellen Lichtstrahls nicht trüb erscheinende Flüssigkeit gibt.

Spring hat ein Wasser, in dem der Tyndallsche Kegel ausblieb, hergestellt, indem er zunächst in ihm Niederschläge, die schwebende Teilchen fremder Stoffe mit niederrissen, erzeugte. Mit solchem Wasser hergestellte Lösungen von Alkali- und Erdkalisalzen erschienen optisch leer, während Schwermetall- und Aluminiumsalze in ihm Lichtzerstreuung verursachten. Auch in Rohrzuckerlösungen trat deutlich der Lichtkegel auf. Schwermetallsalze enthalten nun aber immer kleine Mengen hydrolytisch abgespaltener Hydroxyde in kolloider Form, und es ist nicht wunderbar, daß solche Lösungen optische Diskontinuität zeigen. Dagegen hat man für letztere schon bei den Lösungen des Rohrzuckers mit seinen an sich großen Molekülen, aus denen vielleicht noch größere in der Lösung entstehen können, die Moleküle verantwortlich machen wollen, und es sind neuerdings Beobachtungen gemacht worden, die darauf hindeuten, daß Trübung auch in reinsten Flüssigkeiten vorhanden ist, sobald man nur das eingestrahlte Licht intensiv genug macht und dafür sorgt, daß mit möglichster Schärfe, ge-

gebenenfalls durch die photographische Platte, seitlich zerstreutes Licht aufgesucht wird.

Da an feinen Teilchen das Licht um so eher einen Widerstand findet und dadurch eine Ablenkung erfährt, je kleiner seine Wellenlänge ist, so scheint es nicht unmöglich, daß mit Hilfe der kurzwelligen ultravioletten Strahlen, die vom Auge nicht wahrgenommen, aber von der Platte fixiert werden, Diskontinuitäten, die weit ins Gebiet molekularer Dimensionen hineinführen, angezeigt werden können.

Ultramikroskopischer Befund. Alles in allem wird hierdurch das Tyndallsche Beugungsphänomen zu einem einigermaßen unsicheren Merkmal dafür, ob eine Flüssigkeit den kolloiden oder molekularen Zerteilungen zugerechnet werden soll. Weit zuverlässiger ist die ultramikroskopische Beobachtung, deren Methoden speziell für die Untersuchung kolloider Systeme ausgebildet wurden und unschätzbare Dienste für sie geleistet haben.

Sie hat vor der Beurteilung nach dem Lichtkegel voraus, daß die Wirkung nicht von den Teilchen in ihrer Gesamtheit ausgeht, sondern daß diese einzeln erfaßt werden. Dabei läßt sie zunächst als ein entscheidendes Merkmal, das die Besonderheiten der kolloiden Lösungen begründet, erkennen, daß die Teilchen in lebhafter Brownscher Bewegung sind, und liefert weiterhin die Mittel, um die Teilchengröße und damit den Dispersitätsgrad zu schätzen.

Das Prinzip der Bestimmung ist früher entwickelt worden; hier sei in Erinnerung gebracht, daß man nur durch Analyse die Gesamtmenge kolloider Teilchen festzustellen und mit dem Ultramikroskop ihre Zahl in der Raumeinheit zu ermitteln hat; das Volumen des einzelnen Teilchens ergibt sich dann, wenn die Gesamtmenge durch die Teilchenzahl und Dichte der dispersen Materie dividiert wird.

Durch die ultramikroskopischen Messungen von Teilchengrößen hat sich herausgestellt, daß außerordentliche Verschiedenheiten zwischen den kolloiden Lösungen je nach Art und Darstellung, Vorbehandlung und Alter bestehen, und daß man vor allem wieder die den Suspensionen näher stehenden Sole der Metalle, Sulfide usw. von den hauptsächlich in der Natur vorkommenden „Emulsionskolloiden" zu sondern hat.

Ein Sol der ersteren Art enthält gewöhnlich sehr ungleich große Teilchen, wenn es auch möglich ist, beim Einhalten bestimmter Bedingungen von einzelnen Stoffen ziemlich gleichartige zu erzeugen. Es sind Submikronen, deren Durchmesser von 6 bis 250 $\mu\mu$ variieren kann, und diese Maße grenzen im ganzen die Zugehörigkeit zu den kolloiden Zerteilungen ein.

Darunter verliert sich die disperse Beschaffenheit bald in Dimensionen, wie sie schon für große Moleküle angenommen werden müssen, wenn auch zuerst in amikroskopischen Lösungen, z. B. des Goldes, noch dadurch eine Heterogenität nachgewiesen werden kann, daß das in ihr zerteilte Metall eine Kernwirkung auf die Ausscheidung einer andern festen Phase ausübt. Denn wenn, wie es bei den Methoden zur Darstellung kolloider Lösungen schon beschrieben wurde, die Ausscheidung von Gold aus einem Reduktionsgemisch durch ein Goldsol, in dem keine Teilchen sichtbar gemacht werden können, stark beschleunigt wird, so beruht das darauf, daß tatsächlich vorhandene Amikronen sich zu Submikronen auswachsen.

Teilchen, die einen größeren Durchmesser als 250 $\mu\mu$ haben, fallen bereits ins Gebiet mikroskopischer Sichtbarkeit und stehen denen grober Suspensionen in ihrem Verhalten nahe. Nächst der Feststellung der absoluten Größe kolloider Teilchen ist nämlich das wichtigste Resultat dieser ultramikroskopischen Bestimmungen der Nach-

weis, daß zu bestimmten Teilchengrößen bestimmte Eigenschaften der Sole gehören.

Teilchenzahl und Teilchengröße werden daher nicht nur gegenüber wahren Lösungen und Suspensionen, sondern auch innerhalb der kolloiden Zerteilungen zu einem der maßgeblichsten Kennzeichen dieser Art von dispersen Gebilden, und dies beruht teilweise darauf, daß viele Eigenschaften mit der durch jene bedingten Oberflächenentwicklung in mittelbarem oder unmittelbarem Zusammenhang stehen.

Als eine solche sei hier nur die starke Beschleunigung erwähnt, die Kolloide vielen Reaktionen gelöster Stoffe erteilen. Diese „katalytische" Wirkung besteht wohl in der Hauptsache darin, daß an den kolloiden Teilchen eine Adsorption stattfindet; sie tritt am auffälligsten bei den kolloiden Metallen der Platingruppe zutage und wurde hier zuerst von Bredig mit Hilfe seines durch elektrische Zerstäubung von Platin erhaltenen Sols für die freiwillige Zersetzung von Wasserstoffperoxydlösungen nachgewiesen. Bekanntlich verändert sich der Gehalt dieser Lösungen mit der Zeit von selbst, indem namentlich an rauhen Gefäßwänden eine Entwicklung von Sauerstoff stattfindet. Die für gewöhnlich langsame Reaktion wird durch äußerst geringe Mengen eines Platinsols zu lebhaftem Verlauf gebracht, der an dem Volumen des entwickelten Sauerstoffs messend verfolgt werden kann. Dabei zeigt sich, daß das kolloide Platin gewissermaßen ein Modell organischer Fermente darstellt, denn seine katalytische Wirkung läßt sich durch dieselben „Gifte", die die Wirkung jener ebenfalls kolloiden Substanzen lähmt, aufheben. Neuerdings hat die Reaktionsbeschleunigung durch kolloide Platinmetalle für die Reduktionswirkung von Wasserstoff besondere Bedeutung gewonnen. Wie Wasserstoff- und Sauerstoffgas sich an

feinverteiltem Platin schon bei gewöhnlicher Temperatur vereinigen, so kann elementarer Wasserstoff auch den gebundenen Sauerstoff reduzierbarer Verbindungen aufnehmen oder sich anlagern, sobald er als Gas in eine z. B. mit kolloidem Palladium versetzte Lösung der sonst nicht reagierenden Stoffe eingeleitet wird. Mit der Abnahme der Dispersität verringert sich die katalytische Wirksamkeit des Sols beträchtlich, und um zu vermeiden, daß eine solche während der Reaktion durch Nebenvorgänge eintritt, benutzt man zweckmäßig Metallsole, die unter Anwendung von Schutzkolloiden hergestellt wurden. Daß es sich hier wirklich nur um eine Wirkung, die von dem Zerteilungszustand des Metalls abhängt, handelt, geht daraus hervor, daß sie auch in flüssigkeitsfreien Systemen zu beobachten ist. So wird die freiwillige Zersetzung des gasförmigen Antimonwasserstoffs durch fein verteiltes Antimon, das sich bei der Reaktion selbst bildet oder von vornherein in Berührung mit dem Gas gebracht wird, beschleunigt, und der Verlauf der Reaktion läßt keinen Zweifel, daß Adsorption des Gases an dem Metall die Hauptrolle dabei spielt; die Geschwindigkeit der Zersetzung aber nimmt in dem Maße ab, als die Metallteilchen gröber und kristallinisch werden.

2. Die mechanische Abtrennbarkeit der Teilchen.

Die ultramikroskopischen Beobachtungen werden vorteilhaft durch Methoden auf anderer Grundlage, die zugleich anschaulich die heterogene Beschaffenheit der Sole beweisen, ergänzt.

Bei Suspensionen in gasförmigen und flüssigen Medien führt schon die Schwere eine allmähliche Trennung von disperser Phase und Dispersionsmittel herbei, und indem das langsame Niedersinken des suspendierten Materials beobachtet wird, lassen sich die Teilchengrößen auf Grund der von Stokes aufgestellten Beziehungen

zwischen der Fallgeschwindigkeit kleiner Teilchen, dem Teilchenradius, den Dichten der beteiligten Stoffe und der Zähigkeit des Mediums ermitteln. Die Trennung selbst kann durch Zuziehung der Zentrifugalkraft wesentlich befördert werden, worauf das viel benützte Verfahren, trübe Flüssigkeiten in rotierenden Schleudermaschinen zu klären, beruht.

Trennung durch Zentrifugieren. Bei Kolloiden tritt der Einfluß der Erdschwere hinter dem der Molekularkräfte, die sich in der Brownschen Bewegung äußern, zurück, aber auch bei ihnen ist eine mechanische Trennung von Dispersionsmittel und zerteiltem Stoff zu erzielen, wenn die Zentrifugalkraft zu Hilfe genommen wird.

Daß das Verfahren auch hier Erfolg hat, ist zunächst im allgemeinen ein Beweis dafür, daß in Kolloiden von mechanischen Kräften erfaßbare Teilchen vorhanden sind; bei seiner Anwendung im einzelnen hat sich gezeigt, daß das gleiche Sol u.U. recht verschieden große Teile enthält, denn durch rasches Rotierenlassen konnte z. B. ein Silbersol in mehrere Fraktionen von deutlich verschiedenem Dispersitätsgrad zerlegt werden, da die verschieden großen Teilchen in verschiedener Weise der Zentrifugalkraft folgen.

Doch ist auch in dieser Hinsicht die Grenze gegen wahre Lösungen nicht scharf zu ziehen. Wie Lobry de Bruyn beobachtet hat, wird in manchen konzentrierten Salzlösungen durch kräftiges Zentrifugieren eine Verschiebung des gelösten Stoffes gegen die Peripherie des Rotationskreises hervorgerufen, die unter Umständen sogar zur Ausscheidung von Kristallen führt. Man kann dies kaum anders deuten, als daß hier die Moleküle des gelösten Stoffes — vielleicht vermehrt um angelagerte Moleküle des Lösungsmittels — von der mechanischen Kraft erfaßt worden sind; dadurch aber wäre auf anderem Wege, als er oben eingeschlagen wurde, die körperliche Existenz der Moleküle bewiesen.

Ultrafiltration. Auch das primitivste Verfahren, feinzerteilte feste Stoffe von Flüssigkeiten zu trennen, das in den gewöhnlichen Operationen des Filtrierens beim präparativen und analytischen chemischen Arbeiten gehandhabt wird, kann einerseits zum Nachweis der Dispersität und zur Vergleichung von Teilchengrößen bei Kolloiden, anderseits zur Herstellung von Solen bestimmter Teilchengröße benutzbar gemacht werden.

Das Prinzip ist ohne weiteres einleuchtend: Die Trennung durch Filtrieren beruht bekanntlich darauf, daß man das Gemenge einen Druck auf poröse Scheidewände ausüben läßt, deren Poren kleiner sind als die Teilchen des festen Körpers; die Flüssigkeit wird hindurchgetrieben, während der feste Körper zurückgehalten wird. Die Scheidewände selbst können aus sehr verschiedenem Material bestehen; bei den üblichen Ausführungsformen des Verfahrens im Laboratorium kommen, wie bekannt, Gewebe, Decken aus Asbest, unglasierte Tonwände und namentlich ungeleimtes Papier zur Anwendung. Durch Wahl des einen oder des anderen dieser Materialien lassen sich schon suspendierte Teilchen in Fraktionen verschiedener Größe zerlegen und solche mit Dimensionen hart an der Grenze mikroskopischer Sichtbarkeit von der Flüssigkeit und etwa noch kleineren Teilchen in ihr trennen.

Durch Papierfilter gehen Teilchen unter 0,5—1 μ hindurch, und nur größere sind abfiltrierbar. Trübe Flüssigkeiten, die Papierfilter passiert haben, lassen sich erfahrungsgemäß oft noch durch feinporige Tonfilter klären, und natürlich kann man sich vorstellen, daß durch fortschreitende Verengerung der Porenweite in durchlässigen Materialien Siebwände für die Dimensionen der Ultramikronen entstehen, durch welche das Lösungsmittel ohne die kolloiden Teilchen hindurchdringt.

Tatsächlich ist von Bechhold, Duclaux u. a. eine „Ultrafiltration" ausgearbeitet worden, bei der

dünne Häute von Kollodium oder mit Gelatine getränktes Filtrierpapier die Scheidewand bilden. Die Porenweite kann systematisch durch verschiedene Kunstgriffe abgestuft werden, und die Flüssigkeit wird unter mäßigem Druck hindurchgepreßt. Auch bei den gewöhnlichen Filtriermethoden läßt man ja häufig nicht nur die Schwere als treibende Kraft für den Durchgang der Flüssigkeit durch das Filter wirken, sondern es wird durch eine auf der entgegengesetzten Seite angreifende Saugwirkung der Luftdruck mitbenutzt. Wird bei der Ultrafiltration der Druck sehr klein gemacht, so geht der Prozeß schließlich in den Vorgang der Dialyse über, von der Graham zur Charakterisierung der Kolloide besonderen Gebrauch machen konnte, da bei ihr hauptsächlich der Unterschied in der Diffusionsgeschwindigkeit in Wirksamkeit tritt und sie daher ein Mittel bietet, um kolloide Substanzen von molekular gelösten zu unterscheiden und zu trennen.

Mit Hilfe einer systematisch durchgeführten Ultrafiltration lassen sich zunächst einmal kolloide Lösungen mit annähernd gleichen Teilchen ohne Rücksicht auf ihre absolute Größe herstellen. Die Methode gestattet sodann aber auch, Teilchengrößen zu bestimmen, sobald man einen Anhalt darüber hat, was für Teilchen durch ein Filter noch hindurchgehen, durch ein zweites mit engeren Poren zurückgehalten werden. Um diesen zu gewinnen, mißt man ultramikroskopisch die Teilchen etwa in einer Hämoglobinlösung aus, die durch bestimmte Ultrafilter filtrierbar war, und kann dann von einer anderen kolloiden Lösung, die durch dasselbe Filter geht, sagen, daß sie Teilchen der gleichen Größe enthält. Unmittelbar liefert die Bestimmung der Teilchengröße auf diesem Wege, wie man sieht, nur relative Zahlen, aber in vielen Fällen stimmten doch die so ermittelten Dimensionen mit den ultramikroskopisch gewonnenen gut überein.

3. Die Form der Teilchen.

Die Filtrierbarkeit eines Sols hängt jedoch nicht nur von dem durchschnittlichen Durchmesser seiner Teilchen und der Filterporen, sondern ebenso von der Gestalt und Form der einen und der andern ab. Man braucht sich ja nur vorzustellen, daß die Teilchen etwa Stäbchenform, die Poren Kreisform vom Durchmesser der Stäbchen und selbst wesentlich darüber haben. Es wird dann ein zufälliger Teil von diesen, der sich gerade in geeigneter Lage zu den Filteröffnungen befindet, hindurchtreten, während andere von ganz gleicher Größe zurückgehalten werden, weil sie in einer Querlage die Poren nicht passieren können. Die Vergleichung der Teilchengrößen zweier Sole, die dasselbe Filter passieren, wird daher nur dann einigermaßen sichere Resultate liefern, wenn die Teilchen annähernd kugelförmig sind.

Bei der ultramikroskopischen Schätzung von Teilchengrößen wird ja die Kugel- und Würfelform ebenfalls vorausgesetzt. Eine solche Annahme entspricht aber schon für die Moleküle wohl sicher nicht den wirklichen Verhältnissen, und erst recht nicht für die kolloiden Teilchen, soweit sie nicht etwa aus Flüssigkeitströpfchen bestehen.

Um sich dies klarzumachen, kann man zunächst davon ausgehen, daß die kleinsten Teilchen, die im Mikroskop objektähnlich abgebildet werden, andere Formen als die der Kugel und die des Würfels aufzuweisen pflegen. Wenn z. B. beobachtet wird, daß Goldteilchen an der Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit aus dünnen, sechsseitigen Blättchen oder Stäbchen bestehen, so wird bei der Stetigkeit, mit der das mikroskopische Gebiet in das ultramikroskopische übergeht, wahrscheinlich, daß den Ultramikronen dieselben Formen nur verkleinert zukommen. Vor allem aber müssen indirekte Schlüsse auf die Form gewisser Ultramikronen aus *ihrer Farbe oder der ihrer kolloiden Lösungen* gezogen werden.

Teilchenbeschaffenheit und Aussehen der Lösungen. Auch hier haben vornehmlich kolloide Goldlösungen als Untersuchungsobjekt gedient. Diese Sole erscheinen im durchfallenden Licht rot bis blau, und im Ultramikroskop zeigen die roten Lösungen grüne Teilchen, während in den blauen hauptsächlich gelbe bis braune vorhanden sind. Nun entsprechen zwar im allgemeinen die roten Lösungen gegenüber den blauen der feineren Zerteilung; die Farbe der Ultramikronen selbst ist jedoch nicht direkt von ihrer Größe abhängig, sondern es können grüne und braune Teilchen sehr verschieden groß sein.

Nach einer Theorie von Mie müßten kleine Goldteilchen von etwa 40 $\mu\mu$ grün aussehen, wenn sie vollkommen massiv sind und Kugelgestalt haben, und diese Voraussetzungen sind offenbar nicht gegeben, wenn so kleine Teilchen braun erscheinen. In der Tat treten bei der Ausflockung eines rot durchsichtigen Goldsols grüne Ultramikronen zu größeren, wenn auch noch immer sehr kleinen, braunen Teilchen zusammen, die sicher nicht vollständig von Gold erfüllt sind. Dagegen sind die kleinen grünen Teilchen allerdings wahrscheinlich massiv, weichen aber dennoch wohl von der Kugelform ab und sind stäbchen- oder blättchenförmig.

Daß die Gestalt kolloider Teilchen ihre Farbe wenigstens mitbestimmt, geht besonders aus dem Verhalten hervor, welches Gold- oder Silbersubmikronen unter der Wirkung eines Druckes zeigen. Werden solche zwischen Deckglas und Objektträger unter dem Ultramikroskop gepreßt, so erscheinen ursprünglich grüne oder buntfarbige Teilchen braun, was entweder darauf beruhen kann, daß kleine Würfel plattgedrückt werden, oder darauf, daß Blättchen und Stäbchen sich senkrecht zur Druckrichtung anordnen.

Besonders interessant ist — es folgt dies aus der Theorie von Mie und Messungen von Steubing —, daß Goldlösungen mit den sehr kleinen Teiichen von zirka 40 $\mu\mu$

sich wie homogene Farbstofflösungen und nicht wie trübe Medien verhalten. Deren Farbe beruht, wie wir wissen, auf einer diffusen Zerstreuung des Lichtes von der Art, wie sie das Himmelsblau hervorbringt. Von dem durch das Sol absorbierten Licht dagegen wird nur ein kleiner Teil als zerstreute Strahlung seitlich abgebeugt, und diese ist um so schwächer, je kleiner die Teilchen sind; die feinst zerteiltes Gold enthaltenden roten Sole zeigen daher kaum eine Trübung, wenn sie im auffallenden Licht betrachtet werden. Erst bei den gröberen Zerteilungen beeinflußt die diffuse Zerstreuung die Farbe, während bei den feineren eine spezifische Lichtabsorption vorliegt, deren Art aus den optischen Konstanten des Metalls berechenbar ist. Was hier für Gold angeführt wurde, ist auch für andere Metall- und Sulfidsole mit individuellen Abänderungen nachgewiesen oder wenigstens wahrscheinlich zu machen, und es liegt hier eine Erscheinung vor, der für die Frage nach der Ursache der Färbung natürlicher sowohl mineralischer wie organischer Produkte große Bedeutung zukommen muß. Im Hinblick hierauf ist erwähnenswert, daß auch kolloides Silber, je nach dem Darstellungsverfahren, sehr verschiedene Farben aufweist. Durch elektrische Zerstäubung des Metalls gewonnene Sole pflegen grau bis graubraun auszusehen, ein Farbenton, der dadurch zustande kommt, daß die Teilchen die allerverschiedensten Größen, Formen und Farben von Rot bis Blau zeigen. Durch Reduktion werden blau oder rötlich durchsichtige Lösungen mit starker graugrüner Trübung im auffallenden Licht erhalten; die feinsten Silberteilchen scheinen in den gelb- bis rotbraunen Flüssigkeiten enthalten zu sein, die bei der Reduktion von Silberoxyd durch Wasserstoff entstehen, doch ist nicht sicher, wie weit in diesen beigemengtes Oxyd die Farbe beeinflußt, da überhaupt Silbersole schon schwerer als reine Metallzerteilungen erhältlich sind.

Das letztere gilt natürlich erst recht von noch weniger edlen Metallen, die als kolloide Zerteilungen höchstens in nichtwässerigen Flüssigkeiten bestehen können.

Durch Funkenzerstäubung in reinem gekühlten Äther konnte Svedberg die Alkalimetalle in den kolloiden Zustand bringen. Die Farbe der namentlich bei den Elementen mit höherem Atomgewicht nicht sehr beständigen Sole variiert beim gleichen Metall etwas mit der vorherrschenden Teilchengröße. Bemerkenswert ist aber, daß die Lichtabsorption mehrfach mit derjenigen, die das betreffende Metall als Dampf zeigt, übereinstimmt, so daß man auf den Gedanken kommen kann, auch dessen Färbung sei vielleicht durch Nebelbildung mitverursacht, oder in den kolloiden Lösungen liege umgekehrt eine molekulare Zerteilung vor. Jedenfalls ist das Sol des Natriums purpurviolett bis blau gefärbt, während der Dampf purpurn erscheint; Kalium sieht als Sol blau bis blaugrün aus und gibt ein blaugrünes Gas, und die grünlich-blaue Farbe des Rubidiumdampfes stimmt ebenfalls nahe mit der des kolloid zerteilten Metalls überein.

Im Gegensatz zu den mannigfaltigen Farberscheinungen bei den Solen von der Art der kolloiden Metalle und Sulfide zeigen die emulsionsähnlichen Kolloide ein auffallend gleichartiges optisches Verhalten.

Die kolloiden Lösungen von Stärke, Gelatine, Kieselsäure, Quecksilberpräzipitat, Chlor-, Brom- und Jodsilber, vielen Metallhydroxyden usw. sehen ganz überein aus. Sie erscheinen meist ohne Zuhilfenahme intensiver seitlicher Beleuchtung bläulich trübe, wie es einer Zerstreuung des Lichtes an feinsten Teilchen entspricht, sind aber für die längeren Wellen durchlässig und daher in der Durchsicht gelb bis orange gefärbt.

Ultramikroskopisch beobachtet man in ihnen größere Teilchen, die jedoch wahrscheinlich aus sehr viel kleineren Partikelchen gebildet sind, in Brownscher Bewegung,

hauptsächlich aber ist ein diffuser Kegel polarisierten Lichtes zu sehen, der auf eine Zerstreuung des Lichtes durch Amikronen hindeutet.

Es ist leicht möglich, daß sich am Aufbau der submikroskopischen Teilchen, wenigstens dieser Art von Kolloiden, Moleküle des Lösungsmittels beteiligen. Wie die Entstehung von Verbindungen zwischen Molekülen des löslichen Stoffs und des Lösungsmittels vielfach nachweislich die erste Stufe der Auflösung darstellt und sehr viele Tatsachen dafür sprechen, daß derartige „Solvate" die eigentlichen gelösten Moleküle bilden, so beruht auch hier vielleicht der Übergang in den kolloiden Zustand auf einer Aufnahme von Wasser oder anderen Flüssigkeiten durch amikroskopische Teilchen und der Bildung flüssiger, lösungsartiger Gebilde, die als eigene Phase in der Gesamtflüssigkeit zerteilt bleiben und deren sichtbare Teilchen ausmachen.

Hiermit würde verständlich werden, daß solche Kolloide sich in vieler Hinsicht ähnlich wie Emulsionen, also wie Systeme aus zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten, und ganz anders als z. B. Metallsole verhalten.

Bei der späteren Betrachtung der Konstitution und körperlichen Struktur der kolloiden Teilchen wird darauf noch zurückzukommen sein.

Formart und Form kolloider Teilchen. Die hier berührten Erscheinungen führen aber schon an dieser Stelle dahin, zu überlegen, von welchem Dispersitätsgrade an die Eigenheiten eines bestimmten Zustandes hervorzutreten beginnen, wie groß, mit anderen Worten, die Teilchen sein müssen, damit man die Materie als flüssig oder fest bezeichnen kann.

Eine solche Überlegung hat nicht nur spekulatives Interesse, sondern wird von praktischer Bedeutung, wenn man für die Unterschiede zwischen den beiden Klassen von Kolloiden, die sich in ihren typischen Vertretern so

markant voneinander abheben, den verschiedenen Aggregatzustand der zerteilten Materie verantwortlich machen und nach ihm die Einteilung der Kolloide überhaupt vornehmen will, und es knüpft sich an sie die weitere Frage: In welchem Zerteilungszustande fängt die Materie an, eine körperliche Form zu haben?

Wenn ein Stoff, sei es durch Vergasung, sei es durch Auflösung, bis zu den Molekülen zerteilt ist, so kann einem Einzelteilchen kein bestimmter Zustand zugeschrieben werden, denn es ist offenbar sinnlos, von gasförmigen, flüssigen oder festen Molekülen zu reden, etwa weil die betreffende Stoffart aus dem molekularen Zerteilungszustande in eine Flüssigkeit oder einen festen Körper übergehen kann.

Die chemische Molekularformel enthält nichts über den Zustand, und die physikalische Theorie betrachtet zwar die Moleküle, um mit ihnen rechnen zu können, als harte elastische Kugeln, was sie sicher nicht sind, stellt aber ebenfalls keine Beziehung vom einzelnen Molekül zur Erscheinungsform her.

Der Begriff des Aggregatzustandes bekommt, wie das schon im Ausdruck liegt, erst einen Sinn, wenn eine größere Zahl von Molekülen zusammengehäuft ist, und bezieht sich auf die Art, wie die Moleküle gemeinsam den Raum erfüllen.

Darüber, wie viele Moleküle sich vereinigen müssen, damit die charakteristischen Eigenschaften einer Flüssigkeit oder eines festen Körpers in die Erscheinung treten, läßt sich nur schwer Genaueres aussagen.

In den Grenzflächenschichten fester Körper, in denen eine Verdichtung molekular zerteilten Stoffes erfolgt, sind die Moleküle sicherlich einander weitgehend genähert, wie aus den früher beschriebenen Erscheinungen folgt. Dennoch hat ein Gas, das bei der Verdichtung durch Druck oder Abkühlung in eine Flüssigkeit übergeht, als

Adsorptionsschicht nicht schlechthin die Eigenschaften einer solchen, obschon sein Zustand in mancher Hinsicht dem flüssigen vergleichbar ist. Adsorbierter Wasserdampf zeigt kein Lösungsvermögen, denn lösliche feste Stoffe adsorbieren an ihrer Oberfläche oft weit größere Mengen Wasser, als zu ihrer Auflösung nötig wäre; und wenn das von der Grenzfläche aufgenommene Gas ein Stoff ist, der sonst bei der Verdichtung aus dem gasförmigen direkt in den festen Zustand übergeht, zeigt es als adsorbierte Haut nicht das charakteristische Verhalten fester Körper; denn es vermag z. B. nicht die Kristallisation unterkühlter Schmelzen auszulösen, obwohl seine Menge dafür längst ausreichend wäre. In der geringen Dicke der Adsorptionsschichten, die nach Schätzungen auf verschiedener Grundlage in die molekularen Dimensionen fällt — sie ergab sich z. B. für die an blanken Metallflächen adsorbierten Wasserdampfschichten von der Größenordnung eines millionstel Millimeter —, kommen also offenbar die Eigenschaften bestimmter Aggregatzustände noch nicht zum Vorschein.

Das kleinste überhaupt existenzfähige Kristallindividuum besteht wahrscheinlich schon aus einer sehr großen Zahl von Molekülen. Versuche, die kleinste Menge eines festen Stoffes zu bestimmen, die die Unterkühlung von Schmelzen oder übersättigten Lösungen aufzuheben vermag, haben bei Natriumthiosulfat auf rund 10^{-12} g geführt; ein Körperchen von diesem Gewicht hat die Größe eines Bruchteils des Mikrons, unterschreitet aber noch nicht die Grenze mikroskopischer Sichtbarkeit.

Hier ist also das Verhalten eines festen Körpers unzweifelhaft vorhanden, und wenn es auch wohl sicher noch etwas weiter hinab zu finden sein wird, so ist doch ersichtlich, daß man erst verhältnismäßig großen Teilchen die charakteristischen Eigenschaften eines Aggregatzustandes zuschreiben kann.

Demgegenüber darf man annehmen, daß die Teilchen bis in die Zustände viel höherer Dispersität hinein eine Form haben können.

Nachdem durch die Erkenntnis von der Natur der Brownschen Bewegung die Körperlichkeit der Moleküle erwiesen ist, hat auch die Frage nach ihrer Gestalt eine ganz andere Bedeutung gewonnen, als sie vorher schon hatte.

Daß den Molekülen in gewissem Sinne eine bestimmte, von Fall zu Fall verschiedene Form zukommen muß, geht auf der einen Seite hervor aus dem Einfluß, den räumliche Verhältnisse im chemischen Aufbau auf gewisse physikalische Eigenschaften von Verbindungen haben, auf der andern legt der beobachtbare stetige Übergang von sichtbaren Teilchen zu Amikronen mit molekularen Dimensionen diese Annahme nahe.

Zwischen dem Bau der Moleküle und z. B. ihrer Neigung, aus einer Flüssigkeit in den Gasraum überzugehen, besteht ein deutlicher Zusammenhang, der kaum auf etwas anderes als die körperliche Form zurückzuführen ist: je symmetrischer nach der chemischen Konstitutionsformel ein Molekül ist, desto leichter verläßt es unter sonst vergleichbaren Verhältnissen den Molekularverband der Flüssigkeit, d. h. von verschiedenen Isomeren siedet dasjenige am tiefsten, dessen Molekül am meisten „kugelförmig" ist.

Auch die Fähigkeit von Verbindungen, Ionen zu bilden, ist in manchen Fällen offensichtlich beeinflußt von der räumlichen Ausgestaltung ihrer Moleküle: bei gewissen Säuren, die nach ihrer Zusammensetzung in mehreren Stufen dissoziierbar sind, ist die Ionenbildung erschwert, sobald sich nach der chemischen Konstitutionsformel vermuten läßt, daß durch räumliche Annäherung der zur Aufnahme von elektrischen Ladungen bestimmten Stellen eine Abstoßung gleichartiger Ladungen eintritt.

Ganz besonders aber spricht wohl für das Vorhandensein einer Körperform bei den Molekülen der Umstand, daß die unmittelbar beobachtbare Kristallform offenbar schon im molekularen Bau angelegt ist, insofern Symmetrieverhältnisse, die im chemischen Molekül angenommen werden müssen, sich auf die Kristallstruktur übertragen. Dies geht aus nichts deutlicher hervor als daraus, daß eine Verbindung, die „asymmetrisch" gebundene Kohlenstoffatome enthält und daher in zwei „enantiomorphen" Formen existiert, regelmäßig auch zweierlei nicht deckbare, sondern nur spiegelbildlich gleiche Kristallformen liefert.

Wenn man also sieht, daß die richtenden Kräfte, die den Zusammenschluß von Materie zu einem Kristall bestimmter Form veranlassen, zweifellos dem Molekül zukommen, ist es dann wohl zu kühn, die Gestalt der Teilchen in den Molekülen vorgebildet zu sehen und zu vermuten, deren Form übertrage sich geradeso auf die Teilchen wie die eines Kristallkeims auf den größeren Kristall?

Für viele Wirkungen, die von Molekülen ausgehen, tritt die Form durchaus zurück, und es kommt nur der molekulare Wirkungsradius in Betracht. In solchen Fällen ist es ausreichend und sachgemäß, sie einfach als Kugeln zu behandeln. Vielleicht wird man aber über die wahre Gestalt der Moleküle einmal begründete Vorstellungen auf einem ähnlichen Wege gewinnen können, wie ihn Ferd. Lindemann beschritt, als er die Frage nach der Form der Atome zu einem Problem der geometrischen Analysis machte und versuchte, aus den Schwingungszahlen des von den Atomen emittierten Spektrums Rückschlüsse auf die Körperform der schwingenden Teilchen zu machen. Es ist schwer zu sagen, ob die geometrischen Gebilde, die so durch Rechnung entstehen, in Wahrheit etwas mit der Gestalt der Atome und Moleküle zu tun haben; immerhin eröffnen sich hier Perspektiven in ungeahnte Tiefen des Problems der materiellen Form.

Während man also wohl anzunehmen hat, daß den Molekülen eine körperliche Form eigen ist, ohne daß sich jedoch bis jetzt bestimmte Anhaltspunkte zeigen, welche Gestalt sie im einzelnen besitzen werden, kann man, ausgehend von der kontinuierlichen Entwicklung, welche die Teilchengröße von den Amikronen zu den Mikronen hin erfährt, versucht sein, wenigstens in besonderen Fällen, aus der beobachtbaren Form der letzteren Schlüsse auf die Form der Ultramikronen zu ziehen.

Das Ultramikroskop gibt darüber ja unmittelbar keine Auskunft, da die einzeln sichtbaren Teilchen nicht objektähnlich abgebildet werden. Wie aber schon ausgeführt wurde, konnte aus dem optischen Verhalten der Goldsole zunächst festgestellt werden, daß ihre Teilchen teilweise von der Kugelform abweichen müssen und eher stäbchen- oder blättchenförmig ausgebildet sind.

Wenn man nun beobachtet, daß amikroskopische Teilchen, die in ein Reduktionsgemisch eingebracht werden, sich ganz allmählich zu mikrokristallinen Gebilden von erkennbaren Formen auswachsen, so wird man auch bei den Amikronen eine entsprechende Gestalt vermuten dürfen, da wohl nur bestimmt gestalteten, mit „vektorialen" Eigenschaften ausgestatteten Teilchen die Fähigkeit zugesprochen werden kann, sich zum Kristall zu entwickeln.

Es darf aber nicht übersehen werden, daß die Wirkung anderer Faktoren das den Stoffen von Natur zukommende Formbildungsvermögen vollkommen aufheben kann, solange die Teilchen sehr klein sind. Bei hohem Dispersitätsgrad ist die Oberflächenentwicklung im Verhältnis zur Masse und damit die Oberflächenspannung groß. Die letztere erlangt damit Einfluß auch auf die Ausbildung fester Teilchen und sucht sie der Kugelform als dem Gebilde mit kleinster Oberfläche zu nähern. Selbst bei mikroskopischen Dimensionen kann man daher beobach-

ten, daß Verdichtung kristallisierbarer Stoffe zunächst oft zu kleinen kugeligen Gebilden führt, die sich nicht als Kristalle erkennen lassen, und die Entstehung solcher „Globuliten“ ist vielleicht allgemein die erste Stufe kristalliner Ausscheidung, so daß erst recht beim Auftreten ultra- und amikroskopischer Teilchen mit dieser Erscheinung zu rechnen ist.

Die Fähigkeit, unter der Wirkung der Oberflächenspannung Kugelform anzunehmen, gilt nun aber als ein charakteristisches Merkmal des flüssigen Zustandes, und so ergibt sich, daß die Unterschiede zwischen der festen und flüssigen Formart bei den kleinsten Dimensionen verschwimmen. Die kolloiden Teilchen auch sehr kristallisationsfähiger Stoffe befinden sich daher im Sol in einem zähflüssigen, amorph-festen Übergangszustand.

Teilweise überwiegt die Wirkung der Oberflächenspannung so weit das Kristallisationsvermögen, daß die Teilchen auch bei Temperaturen weit unter dem Schmelzpunkt der Substanz wirklich flüssig verbleiben und das Sol Eigenschaften von Emulsionen annimmt. Scheiden sich doch Stoffe unter äußeren Bedingungen, bei denen sie fest sein sollten, sowohl aus Lösungen als aus Dämpfen vielfach zuerst in sichtbaren Tröpfchen aus. So ist es eine dem präparierenden Chemiker geläufige Erscheinung, daß Salze aus wässerigen Lösungen durch Alkohol oft unverkennbar flüssig gefällt werden, um erst nach längerer oder kürzerer Zeit zu kristallisieren, und bei Stoffen wie Schwefel und Selen entstehen als erstes Produkt der Kondensation aus dem Dampfe immer Tröpfchen, auch wenn die Temperatur der Verdichtungsstelle weit unter ihrem Schmelzpunkt liegt.

Da die flüssige Form der molekularen Zerteilung näher liegt als die feste, können diese Erscheinungen zugleich als eine Folge der mehrfach herangezogenen Regel be-

trachtet werden, daß bei Zustandsänderungen zuerst immer die unbeständige Form, deren Bildung mit dem geringsten Energieverlust verbunden ist, auftritt.

Für die Erscheinungsform fester natürlicher Bildungen spielen diese Verhältnisse zweifellos eine Rolle, und es ist im Hinblick auf ihre Grundlagen von Interesse, wie weit die Gestalt der ersten Verdichtungsprodukte in späteren Wachstumsformen nachwirkt.

Häufig werden sich die kleinsten Teilchen zu den regelrechten Kristallindividuen entwickeln, die ihrer stofflichen Natur entsprechen.

Mitunter beeinflussen sie wohl auch die weitere Abscheidung dadurch, daß sie, ohne in Kristalle überzugehen, ihrer ursprünglichen Form entsprechend, weiteres Material auf sich ablagern, so daß man in den ausgewachsenen Gebilden die Formen der ersten Teilchen abgebildet sehen darf.

In anderen Fällen kann die Gestalt eines Teilchens besondere Abscheidungsformen veranlassen, indem es eine neue Keimverteilung in der Flüssigkeit verursacht, sobald es eine gewisse Größe erlangt und sich nach verschiedenen Richtungen ungleich entwickelt hat. Da die Entstehung einer bestimmten Gestalt zugleich Konzentrationsverschiedenheiten in der Umgebung des Teilchens nach sich zieht, wird die ungleichartige Ausscheidung noch weiterhin gefördert.

Größere Teilchen und ausgeprägte Gebilde entstehen aber nicht nur durch Heranwachsen kleiner auf Kosten noch kleinerer, sondern auch durch nachträgliche Vereinigung gleichgroßer Teilchen. Hierbei wieder kann eine Verschmelzung nach Art von Flüssigkeitströpfchen erfolgen oder eine flockenartige Zusammenlagerung eintreten, bei der die Einzelteilchen noch eine gewisse selbständige Existenz wenigstens in der Gesamtform des neugebildeten Teilchens besitzen. Es ist klar, daß trotz glei-

cher Masse solche Teilchen nicht die gleichen Eigenschaften haben können wie die durch Wachstum entstandenen, und tatsächlich zeigen z. B. Goldsole, die Teilchen gleicher Größe und in gleicher Anzahl enthalten, ganz verschiedene Färbungen, je nachdem die Teilchen langsam herangewachsen sind oder sich nachträglich aus kleineren vereinigt haben.

Zwölfte Vorlesung.

Osmotisches und elektrisches Verhalten von Kolloiden.

1. Die Diffusion.

Diffusion bei Gasen. Die hervorstechendste Eigentümlichkeit molekular zerteilter Materie ist ihr Diffusionsvermögen. Das Bestreben, sich in einem größern Raum, als ihr dargeboten ist, gleichmäßig zu verteilen, kommt im Gaszustand am unmittelbarsten zur Erscheinung, und der Zusammenhang für das Folgende wird daher am besten hergestellt, wenn hier nochmals auf das Verhalten der Gase zurückgegriffen wird.

Ein Gas, das in einen leeren oder von einem anderen indifferenten Gas erfüllten Raum tritt, verbreitet sich darin mit einer Geschwindigkeit, die um so größer ist, je mehr die Druckdifferenz an zwei in der Richtung der Diffusion um die Längeneinheit voneinander entfernten Stellen beträgt. Die Geschwindigkeit hängt aber bei sonst gegebenen Umständen auch noch von einer besonderen, von einem Gase zum andern wechselnden Konstante, dem Diffusionskoeffizienten, ab. Man ermittelt diesen gewöhnlich so, daß man zwei Gase in einem hohen, nicht zu weiten Zylinder, zunächst durch eine Scheidewand vom Querschnitt des Zylinders getrennt, zusammenbringt und dann nach Entfernung der Wand von Zeit zu Zeit in der oberen und unteren Abteilung die Konzentrationsände-

rungen bestimmt, die sich ergeben, wenn beide Gase sich miteinander vermischen.

Der Diffusionskoeffizient bezieht sich also auf das Einströmen eines Gases in ein anderes und gibt die Wegstrecken in Zentimetern an, die ein Gas in einem zweiten in der Sekunde zurücklegt. In der folgenden Tabelle sind die Koeffizienten der gegenseitigen Diffusion einiger Gase zusammengestellt:

Kohlendioxyd/Sauerstoff	0,14095	(cm/sec)
„ /Luft	0,14231	
„ /Wasserstoff	0,55585	
Sauerstoff /Wasserstoff	0,72167	

Man erhält durch sie ein Bild von der Größenordnung der Diffusionsgeschwindigkeit und erkennt zugleich, daß diese mit wachsender Dichte und daher auch wachsendem Molekulargewicht abnimmt.

Eine genauere und einfache Verbindung mit letzteren Größen besteht freilich nicht. Graham suchte sie herzustellen, indem er für den Fall, daß die Gase durch die engen Öffnungen einer porösen Scheidewand hindurch sich mischen, den Satz aufstellte, daß die Geschwindigkeiten, mit welchen die Gase in entgegengesetzter Richtung die Wand durchziehen, sich umgekehrt proportional verhalten wie die Quadratwurzeln aus den Dichten. Doch gilt, wie Bunsen gezeigt hat, die Beziehung nur annähernd, da das Strömen durch enge Öffnungen besonderen Gesetzen folgt.

Nach den Vorstellungen der kinetischen Gastheorie steht die Diffusionsgeschwindigkeit mit der freien Weglänge der Moleküle in Zusammenhang, die in der inneren Reibung ihren Ausdruck findet, da in gleicher Zeit um so geringere Strecken zurückgelegt werden können, je häufiger die Moleküle zusammenstoßen. Verschiedene Gase von gleichem Molekulargewicht und gleicher Zähigkeit müssen also gleich schnell diffundieren, was sich in der

Tat bestätigt findet. Beobachtet man daher die Vermischung zweier solcher Gase, etwa CO_2 (Molekulargewicht 44) und N_2O (Molekulargewicht 44), so läßt sich die Diffusion für ein einzelnes von ihnen bestimmen, denn es würde dann ja jedes ebenso schnell „in sich" diffundieren wie in das zweite, und die Wahl zweier verschiedener Gase hat also nur den Zweck, gewissermaßen die eine Hälfte der Moleküle von der anderen unterscheidbar zu machen, damit man den Fortschritt der Vermischung verfolgen kann.

Diffusion von Gasionen. Bemerkenswerterweise diffundieren die durch Ionisierung nach den verschiedensten Methoden in einem Gas erzeugten Ladungsträger sehr viel langsamer als die Moleküle der gewöhnlichen Gase. Die Ionen in Kohlendioxyd z. B. wandern etwa nur ein Drittel so schnell wie die Kohlendioxydmoleküle und reihen sich damit eher den Molekülen leicht verdichtbarer Dämpfe an. Die Ursache hierfür ist vielleicht darin zu suchen, daß ein geladenes Molekül einen Kern bildet, um den sich andere Moleküle kondensieren, und so ein kompliziertes Aggregat entsteht, welches langsam diffundiert. Man würde dann in dieser Erscheinung das Analogon für die erste Stufe des Prozesses zu sehen haben, der sich bei der Auslösung der Nebelbildung in übersättigten Dämpfen abspielt. Trifft dies zu, so wäre in allgemeiner Hinsicht von Wichtigkeit, daß offenbar durch die um die Ionen bestehenden Kraftfelder eine Verdichtung von molekular zerteilter Materie an einzelnen Stellen im Gasinnern herbeigeführt und damit in einer einheitlichen Masse Inhomogenitäten der Massenanhäufung geschaffen werden, ohne daß die Merkmale des homogenen gasförmigen Zustandes zum Verschwinden kommen.

Es ist aber wohl möglich, daß die langsam wandernden Träger in den Fällen, wo sie konstatiert wurden, nur Anlagerungsprodukte ursprünglich vorhandener kleiner Ionen

an gleichzeitig im Gas schwebende feste oder flüssige Partikel waren, so daß man hier keine reine Erscheinung vor sich hat.

Diffusion in Lösung. Wenn es sich um gelöste Moleküle handelt, zeigt sich jedenfalls kein solcher Unterschied in der Beweglichkeit zwischen dem Träger einer elektrischen Ladung und einem ungeladenen Molekül. Der Diffusionskoeffizient eines elektrolytischen Ions stimmt nahe überein mit dem eines gewöhnlichen Moleküls von vergleichbarer Größe und Konstitution: Mannit ($C_6H_{12}O_6$) wandert fast ebenso schnell wie Kapronsäure ($C_6H_{12}O_2$). Die Diffundierbarkeit ist aber, wie das schon an einer früheren Stelle ausgeführt wurde, ein wesentliches Kennzeichen gelöster Stoffe und wurde ja gerade in diesem Sinne von Graham zu ihrer Unterscheidung von den Kolloiden benutzt.

Sie kann bei verschiedenen Stoffen in derselben Weise wie bei Gasen durch die Diffusionskoeffizienten verglichen werden. Die treibende Kraft und damit die Geschwindigkeit der Diffusion folgt einem Gesetze ähnlich dem, das von Fourier für die Wärmeströmung in festen Körpern aufgestellt wurde. Wie diese nicht allein von der Temperaturdifferenz auf einer Strecke von bestimmter Länge, sondern auch noch von einer besonderen stofflichen Konstante, dem Wärmeleitvermögen, abhängt, so ist die Diffusionsströmung dem Unterschiede der Konzentrationen an zwei um die Längeneinheit voneinander entfernten Stellen und einem individuellen Faktor proportional; dieser, der Diffusionskoeffizient, entspricht den von verschiedenen Stoffen in der Zeiteinheit durchlaufenen Wegen.

Die Beweglichkeit gelöster Stoffe nimmt mit der Konzentration der Lösung ab, mit der Temperatur aber stark zu. Die Veränderlichkeit mit der chemischen Natur zeigt sich in folgender Zusammenstellung, in der für einige

Stoffarten die pro Tag in Zentimeter zurückgelegten Strecken angeführt sind:

Harnstoff	0,81 (cm/Tag)	Mannit	0,58
Chloralhydrat	0,55	Rohrzucker	0,31

Ein Molekül braucht also in Lösung für die Zurücklegung desselben Weges ungefähr ebensoviel Tage wie im Gaszustand Sekunden.

Wie bei Gasen scheint auch bei gelösten Stoffen eine Beziehung zwischen dem Molekulargewicht und der Diffusionsgeschwindigkeit zu bestehen; wenigstens ist in einer Reihe von Fällen die Regel, daß der Diffusionskoeffizient dem Quadrat des Molekulargewichts umgekehrt proportional ist, gültig gefunden worden. Die Berechnung der mittleren Weglänge der Moleküle, mit der die kinetische Theorie die Diffusion verknüpft, führt bei Lösungen zu auffallend kleinen Werten, verglichen mit den Dimensionen der Moleküle, während bei Gasen eine gute Übereinstimmung zwischen dem aus der Diffusion und den aus anderen Eigenschaften berechneten Werten besteht. Es ist daher offenbar eine noch nicht übersehbare Komplikation vorhanden, aber so viel kann als sicher betrachtet werden, daß die Moleküle in der Lösung eine wesentlich kleinere freie Weglänge haben als im Gas.

Diffusion der Kolloide. Als Ergebnis der Untersuchungen über die Brownsche Bewegung war zu verzeichnen, daß selbst suspendierte Teilchen sich nicht prinzipiell verschieden von Molekülen verhalten. Sie bewegen sich, wie diese, in ungeregelten Bahnen, mit gleicher kinetischer Energie im Gasraum oder in der Flüssigkeit, und es ist daher auch bei ihnen und erst recht bei den Kolloiden eine Diffusion zu erwarten, wenngleich sich nach der sehr viel kleineren Weglänge und sehr viel größeren Masse ihrer Teilchen voraussehen läßt, daß sie mit sehr geringer Geschwindigkeit vor sich gehen wird.

Einige Bestimmungen von Diffusionskoeffizienten, die

in langen Zeiträumen an typischen Kolloiden Grahamscher Definition ausgeführt wurden, seien vorangestellt:

Pepsin	0,07 (18°) (cm/Tag)	Diphtherietoxin	0,014
Albumin	0,06	Antitoxin	0,0015
Emulsin	0,036		

Die Diffusionskoeffizienten geben wieder ein Bild von den pro Tag zurückgelegten Strecken. Man sieht, daß die Wanderungsgeschwindigkeit etwa zehnmal kleiner ist als bei den oben angeführten gelösten Stoffen, daß aber die Werte bei den verschiedenen Kolloidsubstanzen ebenso wie bei jenen nicht weit auseinander liegen; ihre Abhängigkeit von der Temperatur ist von der gleichen Ordnung wie bei den Kristalloiden.

2. Der osmotische Druck suspendierter Teilchen.

Die Fähigkeit, zu diffundieren, äußert sich bei gelösten Molekülen in dem Druck, den sie gegen die Lösungsgrenzen ausüben, und verursacht an einer auswählend durchlässigen Wand das Einströmen reinen Lösungsmittels; das letztere wird also gewissermaßen von der Lösung eingesaugt.

Da suspendierten Teilchen und Kolloiden ein deutliches, wenn auch beschränktes Diffusionsvermögen eigen ist, so ist bei ihnen ebenfalls ein Konzentrationsausgleich auf dem der Diffusion entgegengesetzten Wege, der Osmose, zu erwarten, sobald sie an eine für sie undurchlässige Wand grenzen.

Der osmotische Druck molekular zerteilter Stoffe ist, wie wir wissen, proportional der Konzentration der Moleküle und der absoluten Temperatur, er ist daher zu Konzentrations- und Molekulargewichtsbestimmungen brauchbar und dies um so mehr, als die Druckwerte sehr beträchtlich sind, denn das Gramm-Mol im Raum eines Liters gelöster Substanz verursacht bei 0° einen osmotischen Druck von 22,4 Atmosphären.

Die von einer Suspension und selbst einer kolloiden Lösung tatsächlich hervorgerufenen Druckgrößen sind demgegenüber minimal.

Das liegt jedoch nicht daran, daß solche Zerteilungen im Gegensatz zu echten Lösungen keinen oder höchstens einen verschwindend kleinen osmotischen Druck haben, wie man lange annahm, um darauf die Unterscheidung beider Arten von Gebilden zu gründen, sondern der osmotische Druck auch einer Suspension ist dem einer wahren Lösung gleich, wenn sie im Liter ebensoviel Teilchen als die Lösung Moleküle enthält.

Einstein gebührt das Verdienst, diese Folgerung aus den Gesetzen der Brownschen Bewegung nachdrücklich ausgesprochen zu haben. Die Beobachtungen über die Eigenbewegung der Teilchen haben ja gezeigt, daß Suspensionen den gleichen Gesetzen gehorchen wie gewöhnliche Lösungen. Nur darf man hinsichtlich ihrer osmotischen Wirkungen nicht Suspensionen und Lösungen miteinander vergleichen, die gleiche oder auch nur den chemischen Molekulargewichten der zerteilten und gelösten Substanz proportionale Gewichtsmengen enthalten, sondern solche, in denen die Zahl suspendierter Teilchen der Zahl gelöster Moleküle entspricht. Die „normale" Konzentration einer Suspension wäre daher $61 \cdot 10^{22}$ Teilchen im Liter, da nach den genauesten Messungen diese Zahl von Molekülen das Mol des Wasserstoffs bildet.

Haben aber die Gasgleichungen in diesem Sinne Geltung, so läßt sich das „Teilchengewicht" geradeso berechnen wie das „Molekulargewicht", wenn man voraussetzen darf, daß die Teilchen in einem Kolloid oder in einer Suspension hinreichend gleichartig sind. Das ist einigermaßen problematisch; angenommen aber es sei der Fall, so ergeben sich für die mikroskopisch sichtbaren

Mastixteilchen, die zu den Versuchen über die Brownsche Bewegung dienten, wie Perrin berechnet, Teilchengewichte, nach denen ein Gramm-Mol 200000 t wiegen würde.

Der osmotische Druck solcher Suspensionen bleibt, wenn man ihn in der bei Lösungen üblichen Weise mit Hilfe des Flüssigkeitsdrucks zu kompensieren versucht, weit unter der Grenze des Meßbaren; denn er würde bei den erwähnten Mastixlösungen noch nicht den milliardsten Teil einer Atmosphäre betragen haben. Dagegen tritt er bei Hydrosolen von mittlerer Teilchengröße in das Gebiet ein, wo er bestimmbar wird, und die Verhältnisse können hier mit denen in Lösungen wenigstens qualitativ verglichen werden.

Dabei zeigt sich zunächst, daß der osmotische Druck mit der Konzentration und der Temperatur zunimmt, daß er aber zu diesen Größen nicht in einfachem Verhältnis steht. Außerdem treten in einem gegebenen Kolloid durch die Zeit Veränderungen ein, die in der Regel auf eine Verminderung der Teilchenzahl hinauskommen: Kleine Teilchen wachsen auf Kosten anderer heran, wodurch die Zahl vorhandener Teilchen verringert wird, und vorübergehende Temperaturerhöhung verursacht eine nicht rückgängig zu machende Vergrößerung der Teilchen durch Zusammenlagerung, wodurch ebenfalls Einzelteilchen aus der Flüssigkeit verschwinden und der osmotische Druck bald auf Null sinken kann.

Schon hiernach ist es verständlich, daß quantitative Beziehungen zur Konzentration nicht gefunden werden, und die Berechnung des Molekulargewichts kolloider Teilchen aus ihrem osmotischen Druck erscheint unangemessen, auch wenn von der Unsicherheit der Bestimmungen, die sich aus der Kleinheit der beobachtbaren Druckwerte ergibt, und von dem infolgedessen stark hervortretenden Einfluß schwer entfernbarer Spuren fremder löslicher Stoffe

abgesehen wird. Wenn man jedoch das Vorhandensein einer sichtbaren osmotischen Wirkung in den Kolloiden allein den Verunreinigungen zugeschrieben hat, so ist das entschieden nicht richtig, da man ihren Anteil am beobachteten Druck durch ingeniöse Versuchsanordnungen ziemlich sicher hat ausgleichen können.

Die gleichen Überlegungen treffen natürlich auch die Wirkungen auf den Gefrierpunkt oder Siedepunkt der Flüssigkeit, die sonst auf das Molekulargewicht gelöster Stoffe führen können. Sie stehen ja mit dem osmotischen Druck in unmittelbarem Zusammenhang, weil sie die gleiche Ursache, das Bestreben zur Ausbreitung oder zum Konzentrationsausgleich haben, und ihre Messung muß daher die gleichen Resultate liefern wie die des osmotischen Drucks. Experimentell aber kommen die darauf basierenden Methoden noch weniger in Betracht, denn nicht nur sind die Wirkungsgrößen zu gering — wird doch z. B. in Fällen, wo der osmotische Druck noch sehr wohl meßbar ist, der Gefrierpunkt nur um wenige tausendstel Grad erniedrigt —, sondern es treten auch infolge der Temperaturänderungen, die die Anwendung der Methoden mit sich bringt, Zustandsänderungen ein, die in kürzester Zeit bis zur vollständigen Zerstörung des Kolloids durch „Ausfrieren" oder „Hitzekoagulation" führen können, ganz abgesehen von chemischen Veränderungen, die namentlich häufig an den typischen Kolloiden angreifen, wenn die Flüssigkeiten zum Sieden erhitzt werden.

3. Elektrische Ladung kolloider Teilchen.

Während, nach dem Diffusionsvermögen und den osmotischen Wirkungen beurteilt, suspendierte Teilchen sich nicht prinzipiell verschieden von Molekülen verhalten, daher auch Sole gegenüber Lösungen keine andern Unterschiede, als sie durch diejenigen des Teilchengewichts bedingt werden, aufweisen, tritt in den elektrischen Eigen-

schaften der Kolloide zunächst mehr ihr Charakter als heterogene Systeme hervor, obwohl auch hier wieder nach gewisser Richtung der stetige Übergang zum Verhalten gelöster Stoffe verfolgbar ist.

Elektrische Erscheinungen an Grenzflächen. An der Grenzfläche heterogener Medien — also zwischen Flüssigkeiten und festen Körpern, oder zwischen zwei nicht vollkommen mischbaren Flüssigkeiten — treten ganz allgemein elektrische Ladungen auf, die nach der Vorstellung von Helmholtz in einer längs der Grenzfläche sich erstreckenden Doppelschicht gegenseitig voneinander festgehalten werden.

Die Ladungen auf beiden Seiten dieser Doppelschicht kommen unter Umständen unmittelbar in nachweisbaren Potentialdifferenzen zur Erscheinung — so, wenn als fester Körper ein Metall an eine leitende Flüssigkeit grenzt und hier Berührungselektrizität entsteht. In anderen Fällen zeigen sie sich erst nach einer Trennung — so, wenn durch mechanische Zerreißung der Doppelschicht Reibungselektrizität erzeugt wird und die ungleichen Ladungen sich auf Reibzeug und geriebenen Körper verteilen. Schließlich äußert sich ihr Vorhandensein darin, daß ein elektrisches Potentialgefälle die beiden Teile der Doppelschicht gegeneinander verschieben kann, sobald die Körper, auf denen sie sich befinden, in der Richtung der elektrischen Kraft leicht bewegbar sind.

Grenzt z. B. eine Flüssigkeit an eine feste Wand, so bewegt sich die Grenzflächenschicht, je nachdem der positive oder negative Teil der Doppelschicht in sie fällt, nach dem negativen oder positiven Pol und nimmt infolge der innern Reibung die nächstliegenden Teile oder, wenn das Verhältnis von Grenzfläche zu Volumen groß ist, die Gesamtmasse der Flüssigkeit mit. Letzteres ist nun der Fall, wenn sich die Flüssigkeit in einer Kapillare oder in einem System von Kapillaren, wie es eine poröse

Scheidewand darstellt, befindet. Die Folge ist die Entstehung einer Flüssigkeitsströmung in der Richtung der elektrischen Strömung: die Flüssigkeit wird durch die poröse Scheidewand gedrückt, es tritt elektrische Endosmose auf.

Elektrische Endosmose. Die Erscheinung, die schon 1809 von Reuß an Tondiaphragmen in Wasser entdeckt wurde, ist in einfacher Versuchsanordnung zu beobachten, wenn ein U-förmiges Rohr an der Biegung mit einem Asbestpfropfen versehen und in ihm Wasser durch Eintauchen von Elektroden in die beiden Schenkel in ein größeres Potentialgefälle gebracht wird; die Flüssigkeit sinkt in diesem Falle an der positiven Seite und steigt an der entgegengesetzten. Die Menge des übergeführten Wassers ist, wie G. Wiedemann mit Hilfe von Tonzellen fand, der Stromstärke proportional und hängt unter sonst gleichen Bedingungen nicht vom Querschnitt und der Dicke des Diaphragmas ab. Da Quincke die gleichen Gesetzmäßigkeiten für enge Kapillaren bestätigt hat, ist erwiesen, daß wirklich nur eine Wirkung des elektrischen Feldes vorliegt.

Durch den Gegendruck einer Flüssigkeitssäule kann die Flüssigkeitsbewegung aufgehoben, d. h. es kann ebensoviel Flüssigkeit zurückgetrieben werden, als durch Verschiebung der Doppelschicht fortgeführt wird. Wenn man daher eine Anordnung trifft, bei der die durch die Scheidewand transportierte Flüssigkeit nicht abläuft, sondern in ähnlicher Weise, wie es zum Nachweis des osmotischen Druckes gelöster Substanzen geschieht, in eine mit Steigrohr versehene abgeschlossene Zelle tritt, wird schließlich ein stationärer Zustand erreicht. In ihm kommt der Einfluß zum Ausdruck, den bei gleicher Potentialdifferenz vor allem die Natur des festen Diaphragmas und der Flüssigkeit auf den Vorgang haben. Beide bestimmen nämlich sowohl die endosmo-

tische Steighöhe, die ein unmittelbares Maß für den Verschiebungsdruck ist, als auch die Richtung der Flüssigkeitsbewegung. Letztere erfolgt bei Wasser meist nach der Kathode hin, das Wasser trägt also den positiven Teil der elektrischen Doppelschicht oder ist positiv geladen gegenüber den meisten festen Grenzwänden. Im übrigen ist die Druckhöhe der Spannungsdifferenz zu beiden Seiten der Tonzelle ebenso wie der Stromstärke proportional.

Über den Anteil, den die besondere Art der Materie an dem Effekt hat, stellte Perrin Versuche in der Art an, daß er in einem U-förmigen Glasrohr mit Hilfe von Glaswolle einen porösen Pfropfen aus verschiedenen pulverförmigen Substanzen anbrachte, den die Flüssigkeit unter der Wirkung eines Potentialabfalls durchdringen mußte, bis ihrem Durchtritt durch den Druck der gehobenen Flüssigkeitssäule ein Ziel gesetzt wurde. Nach der entstehenden Niveaudifferenz ließ sich sowohl die Richtung als die Stärke der Bewegung beurteilen, und es ergab sich da, daß von den verschiedenen Flüssigkeiten die schwach ionisierenden, wie Wasser, Alkohol, Azeton, Äthylazetat usw., leicht, die nicht leitenden und nicht Ionisierung veranlassenden, wie Benzol, Terpentin, Äther usw., sich schwer oder gar nicht durch dasselbe Diaphragma bewegen, dieses selbst sich je nach seiner chemischen Natur gegen die gleiche Flüssigkeit positiv oder negativ aufladen oder neutral bleiben kann. So wurden in Wasser Scheidewände aus Schwefelzink schwach positiv, aus Nickeloxyd negativ geladen, während solche aus Kupferoxyd oder Zinkkarbonat neutral blieben. Auf diese Unterschiede, die wohl mit einer geringen Löslichkeit zusammenhängen, wird in anderem Zusammenhang zurückzukommen sein. Nebenher sei erwähnt, daß die elektrische Endosmose zur Entwässerung feuchter pulverförmiger Substanzen oder schlammiger Massen benutzt werden kann und z. B.

zur Torftrocknung technische Anwendung findet; dem nassen Schlamm wird hierbei das Wasser entzogen, indem es gezwungen wird, im Potentialgefälle aus der Torferde herauszuwandern.

Elektrische Kataphorese. Ganz analoge Verhältnisse treten bei einem Vorgang auf, der als die Umkehrung der Endosmose anzusehen ist.

Teilchen, die in einer Flüssigkeit suspendiert sind, haben eine Grenzfläche gegen diese, und es bildet sich dementsprechend eine Doppelschicht an ihnen aus, wodurch die Teilchen gegenüber der Flüssigkeit geradeso eine Ladung annehmen wie eine feste Wand. Wird nun eine Potentialdifferenz geschaffen, so ist in diesem Falle der Teil der Doppelschicht leichter verschiebbar, der auf die Teilchen fällt. Die Teilchen wandern daher im Stromgefälle, und es entsteht das, was man elektrische Kataphorese nennt.

Auch diese Erscheinung wurde schon von Reuß an Tonsuspensionen entdeckt, während Quincke das wesentliche Beobachtungsmaterial zu ihrer Beurteilung beigebracht hat. Aus diesem geht hervor, daß hier ebenfalls die Natur sowohl der Flüssigkeit wie des suspendierten Materials auf die Bewegungsrichtung entscheidenden Einfluß hat, der hier noch leichter zu beobachten ist.

Da Wasser bei der Endosmose in der Richtung des negativen Stroms geführt wird, selbst also die positive Ladung trägt, wandern in ihm die meisten suspendierten Stoffe nach dem positiven Pol. Das gilt für feinzerteiltes Platin und Gold, für Schwefel und Quarz, Stärke und Schellack. Und nicht nur festen Teilchen erteilt die Doppelschicht eine negative Ladung: auch Tröpfchen von Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und selbst Bläschen von Sauerstoff und Wasserstoff bewegen sich in ihm mit dem positiven Strom. In anderen Flüssigkeiten dagegen, z. B. in Terpentin, werden dieselben Stoffe nach

der Kathode gebracht, während Schwefel auch in diesem nach der Anode wandert; durch ein Schwefeldiaphragma würde daher Terpentin nach der Kathode hin bewegt werden.

Dies Resultat ist insofern von allgemeiner Bedeutung, als es zeigt, daß außer der Schnelligkeit der Bewegung im elektrischen Feld auch ihre Richtung nicht nur von der stofflichen Beschaffenheit der überführbaren Teilchen, wie bei den elektrolytischen Ionen, sondern zugleich von der umgebenden Flüssigkeit abhängt.

Die Bewegung der Flüssigkeit ist also relativ gegenüber dem festen Körper. Ist dieser festgelegt, wie es der Fall ist, wenn er als Diaphragma dient, so verschiebt sich die Flüssigkeit; schwebt er als leichtes Pulver in der Flüssigkeit, so bewegt er sich selbst mit entsprechender Geschwindigkeit. Die Beobachtungen bei der Kataphorese und bei der Endosmose können daher zu gegenseitiger Ergänzung dienen, wenn es sich darum handelt, festzustellen, welche Ladung ein bestimmter unlöslicher Stoff gegen eine ihn berührende Flüssigkeit annimmt.

Negative und positive Kolloide. Geradeso wie Suspensionen verhalten sich nun auch Kolloide. Das Charakteristischste an diesen ist ja, daß in ihnen eine große Grenzfläche gegen die Flüssigkeit auf viele Einzelteilchen verteilt ist. Es müssen daher bei ihnen die typischen elektrischen Erscheinungen, die sich immer zeigen, wenn heterogene Medien aneinandergrenzen, in verstärktem Maße auftreten. Sobald durch eine elektromotorische Kraft beide Teile der Doppelschicht getrennt werden, tritt eine Verschiebung der zerteilten Phase gegen die Flüssigkeit ein, das heißt: Die kolloiden Teilchen bewegen sich im Stromgefälle, und die Richtung ihrer Wanderung hängt von der Natur ihrer Substanz ab, so daß man „negative" und „positive" Kolloide unterscheiden kann.

16*

Als Beispiele mögen die folgenden Hydrosole dienen.

Zur Kathode wandern	Zur Anode wandern
mit Ladung der Teilchen:	
+	—
Eisenoxyd	Gold, Silber, Platin
Kadmiumhydroxyd	Schwefel
Aluminiumoxyd	Schwefelarsen, Schwefelantimon
Chromoxyd	Schwefelkupfer, Schwefelblei
Titansäure	Schwefelkadmium
Thoriumoxyd	Mastix
Zirkoniumoxyd	Gummigutt, Gummiarabikum
Cerioxyd	Lösliche Stärke, Kieselsäure
Basische Farbstoffe	Zinnsäure
	Saure Farbstoffe

Ursprung der Ladungen. Aus den Tatsachen geht zweifellos hervor, daß an Grenzflächen entgegengesetzte elektrische Ladungen angesammelt sind und infolgedessen Potentialdifferenzen entstehen können. Woher stammen die Ladungen, und wodurch wird ihre Verteilung auf die beiden Grenzflächenschichten bestimmt, d. h. wovon hängt es ab, ob der feste Körper und, in dem besonderen Falle der Kolloide, das Teilchen eine positive Ladung gegenüber der Flüssigkeit erhält oder das Umgekehrte stattfindet?

Zur Orientierung über das Vorzeichen der Ladung der Flüssigkeit bez. der suspendierten Teilchen und damit den Sinn, in dem sich beide Teile im Potentialgefälle gegeneinander bewegen, verhilft eine von Coehn aufgestellte Regel, die besagt, daß Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante (D. E.) sich in Berührung mit solcher von niederer positiv laden.

Die Regel findet in der Tat mannigfache Bestätigung. In einer Kapillare von Glas (D. E. 5—6) wandert Wasser (D. E. 80) nach der negativen, Terpentinöl (D. E. 2,2) nach der positiven Seite; in einer Röhre von Schwefel (D. E. 2) geht auch das letztere mit dem positiven Strom. Da Wasser von allen Flüssigkeiten die höchste Dielek-

trizitätskonstante hat, wird verständlich, daß in ihm die meisten suspendierten Stoffe zur Anode gebracht werden.

Die Dielektrizitätskonstante eines Stoffes gibt nun an, eine wieviel mal geringere elektrische Wirkung zwei entgegengesetzt geladene Körper aufeinander ausüben, wenn sich zwischen ihnen die betreffende Substanz befindet, als wenn Luft dazwischen ist. Man kann auch sagen: Ist C die Kapazität eines Kondensators mit Luft (D. E. 1) als Zwischenschicht, hingegen C_1 die Kapazität, wenn der zu untersuchende Stoff die Beläge des Kondensators trennt, so ist für ihn D. E. $= \frac{C_1}{C}$.

Die Dielektrizitätskonstante ist also das Maß der isolierenden Kraft eines Stoffes, und da der Begriff somit nur für Isolatoren oder Dielektrika einen Inhalt hat, gilt auch die Regel von Coehn nur für Dielektrika, so zutreffend sie hier ist.

Aber im Begriff der Dielektrizitätskonstante ist nichts enthalten, was allgemein das Auftreten von Potentialdifferenzen an Grenzflächen zwischen festen Körpern und Flüssigkeiten und den Ladungssinn im einzelnen Falle erklären könnte, und die Frage, woher die Ladungen stammen, muß hier offen bleiben.

Anders in den Fällen, wo die Bedingungen solche sind, wie sie in Kolloiden herrschen.

Ein beliebiger Stoff ist in elektrischer Beziehung nicht nur durch seine isolierende Kraft, sondern auch noch durch sein Leitvermögen charakterisiert. Bei Flüssigkeiten aber ist die Leitfähigkeit durch Ionen gelöster Stoffe oder solche, die vom Lösungsmittel selbst geliefert werden, bedingt.

Wenn nun ein fester Stoff in Berührung mit einer ionenhaltigen Flüssigkeit kommt, so können auf verschiedenem Wege Ladungsgegensätze entstehen. Zuerst auf folgendem:

Taucht ein Metall in die verdünnte Lösung eines Elektrolyten, so sendet es Ionen bestimmten Vorzeichens in die Flüssigkeit und lädt sich selbst im entgegengesetzten Sinne; ein Zinkstab z. B., der in Wasser taucht, nimmt negative Ladung an, da positive Zinkionen von ihm in die Lösung gehen. Die Potentialdifferenz ist aus einer für das einzelne Metall charakteristischen physikalisch-chemischen Größe, seinem „elektrolytischen Lösungsdruck", und der Ionenkonzentration der Lösung sogar berechenbar.

Eine zweite Möglichkeit zur Entstehung von Potentialunterschieden zwischen Festem und Flüssigem liegt vor, wenn ein praktisch unlöslicher, aber seiner chemischen Natur nach zur Ionenspaltung disponierter Stoff Ionen in die Lösung liefert. Zwei Beispiele für die entgegengesetzten Fälle mögen dies schematisch, ohne Rücksicht darauf, ob der Vorgang sich gerade genau so vollzieht, erläutern. Ein schwer lösliches Metallhydroxyd, wie Thordioxydhydrat, kann eine Ionenspaltung erleiden, deren erste Stufe der durch die Gleichung

$$Th\,(OH)_4 \rightleftarrows Th\,(OH)_3^{\cdot} + OH'$$

veranschaulichte Vorgang sein mag; das ihm ähnliche, aber ein mehr saures Oxyd enthaltende Siliziumdioxydhydrat spaltet sich nach

$$Si\,(OH)_4 \rightleftarrows (Si\,O_4\,H_3)' + H^{\cdot}.$$

Von den Spaltungsprodukten werden unter Umständen die dem ursprünglichen festen Körper chemisch noch sehr ähnlichen Ionen nicht in die Lösung übertreten, sondern leicht an dem ungelösten Teil zurückgehalten werden und ihm eine dem Vorzeichen entsprechende Ladung erteilen, während die leichtbeweglichen H- und OH-Ionen in Lösung gehen und diese negativ oder positiv laden. Infolgedessen sind es hauptsächlich Stoffe der ersteren Art, die nach der obigen Tabelle im Stromgefälle

den Weg nach der Anode nehmen; die als Beispiel für den entgegengesetzten Fall herangezogene Kieselsäure findet sich unter denen, die zur Kathode wandern.

Drittens können Potentialdifferenzen zwischen festen Körpern und ionenhaltigen Flüssigkeiten entstehen, wenn der feste Stoff die Rolle eines Lösungsmittels für den Elektrolyten zu spielen vermag. Die Ionen eines Elektrolyten verhalten sich wie selbständige Molekülgattungen; sie besitzen daher ihr eigenes Diffusionsvermögen und sind mit verschiedenem Verteilungsverhältnis in zwei aneinandergrenzenden Medien löslich. Können sich die Ionen, beispielsweise des Chlorwasserstoffs, zwischen Wasser und einem zweiten, mit ihm nicht mischbaren Lösungsmittel verteilen, so braucht das Verhältnis der Konzentrationen der Wasserstoffionen in beiden nicht das gleiche zu sein wie das der Chlorionen, und wird es auch im allgemeinen nicht sein. Dadurch sammelt sich ein Überschuß von Ionen eines Vorzeichens in der einen Lösung an, und es treten elektrische Spannungen gegenüber der andern auf, der die Ionen entzogen wurden.

Diese Verhältnisse leiten schon hinüber zu dem mit Rücksicht auf die Erscheinungen bei Kolloiden vielleicht wichtigsten vierten Fall der Entstehung von Ladungen an Grenzflächen, den durch Adsorption von Ionen.

Früher wurde gezeigt, daß an festen Flächen, die mit einem ionisierten Gas in Berührung sind, Wandladungen dadurch entstehen, daß die Träger der elektrischen Ladungen an den Grenzflächen festgehalten werden und es auf diese Weise zur Bildung „großer Ionen" kommt, wenn Staub- oder Nebelteilchen sich in dem ionisierten Gase befinden.

Es ist ein Phänomen ganz analoger Art, wenn ein Diaphragma in einer schwachsauren Flüssigkeit positiv geladen wird, in schwach alkalischen Medien aber eine negative Ladung annimmt, auch wenn es vorher

die entgegengesetzte Ladung hatte. Offenbar werden Wasserstoff- bez. Hydroxylionen an den Wänden fixiert, während die zugehörigen Ionen in der Flüssigkeit verbleiben. Dabei wird man annehmen müssen, daß beide sich noch innerhalb der Flüssigkeit befinden und daß die der festen Fläche unmittelbar anliegende Schicht infolge der Veränderung, die Grenzflächenschichten von Flüssigkeiten gegenüber der übrigen Flüssigkeitsmasse zeigen, sich nur gewissermaßen als ein zweites Lösungsmittel verhält. Andere Ionen wirken viel schwächer als die ebengenannten, was wohl mit deren besonders großer Beweglichkeit in Zusammenhang gebracht werden muß.

Einfluß der Grenzfläche auf die Ladung. Die Natur des festen Stoffes hat daher in diesen Fällen keinen Einfluß auf Ausbildung und Vorzeichen der Ladung, um so mehr aber sind Ausdehnung und Form der Grenzfläche von Bedeutung.

Elektrische Ladungen haften bekanntlich nur auf der Oberfläche fester Körper, denn bekanntlich nimmt ein hohler Konduktor bei Zuführung derselben Elektrizitätsmenge die gleiche Ladung an wie ein massiver von derselben Größe. Die Elektrizitätsmengen, die an der Grenzfläche zwischen einem festen Stoff und einer ionenhaltigen Flüssigkeit bestimmter Konzentration infolge Ionenadsorption aufgehäuft werden, wachsen daher mit der Ausdehnung der Oberfläche des festen Körpers. Anderseits wird die Spannung der elektrischen Ladung um so größer, je stärker die Oberfläche gekrümmt ist, denn Des Coudres hat nachgewiesen, daß eine gekrümmte Quecksilberoberfläche gegenüber einer ebenen ein höheres Potential hat, und daß dies einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit entspricht.

Da die Oberflächenkrümmung nun aber mit abnehmender Teilchengröße zunimmt, wird die Elektrisierung an

der Oberfläche einer gegebenen Masse um so stärker sein, in je mehr Einzelteilchen sie zerlegt ist. Wir können daher auch sagen, daß mit wachsender Oberflächenausdehnung der „Kapazitätsfaktor" der elektrischen Energie einer Grenzfläche vergrößert wird und obendrein auch ihr „Intensitätsfaktor" mit fortschreitender Zerteilung wächst.

Dies sind nun ganz die Verhältnisse, die ebensowohl an einem pulverförmigen Diaphragma wie bei Suspensionen in ionisierten Flüssigkeiten angetroffen werden, und erst recht werden sich diese Einflüsse bei Kolloiden bemerkbar machen, denn in gesteigertem Maße haben wir bei ihnen eine große Grenzfläche, die in ihren einzelnen Teilen stark gekrümmt ist. Kolloide sind im allgemeinen nicht elektrolytfrei zu erhalten. Der im Solzustand befindliche Stoff kann ja unter Umständen schon selbst aus sich heraus Ionen erzeugen, indem er solche entweder unter der Wirkung seines elektrolytischen Lösungsdrucks in die Lösung sendet, oder seiner chemischen Natur nach zur Ionendissoziation befähigt ist, wie es oben beschrieben wurde. Außerdem ist es meist nicht möglich, jede Spur von Elektrolyten, die an der Bildungsreaktion beteiligt waren, aus dem Sol zu entfernen, und es wird sich sogar zeigen, daß die Anwesenheit einer gewissen Menge von Ionen wahrscheinlich überhaupt ein wesentliches Erfordernis für den Bestand eines Kolloids ist.

Die auf die eine oder andere Weise in das Sol gekommenen Ionen werden an den kolloiden Teilchen festgelegt und erteilen ihnen eine Ladung geradeso wie einer festen Grenzfläche, als deren Bruchstücke die Teilchen gewissermaßen angesehen werden können.

Geladene Teilchen und elektrolytische Ionen. Auf diese Weise gelangt man zu einer Auffassung, die die elektrisch geladenen Kolloidteilchen selbst wieder an die Seite molekular zerteilter Materie im Zustand elektrischer Ladung, nämlich eben von Ionen, bringt.

Kolloidteilchen gerade in diesem Zusammenhange besonders deutlich als sehr große komplexe Ionen. An Tatsachen, die erst später zu erörtern sind, wird sich zeigen, daß sie sogar ein weiteres charakteristisches Merkmal molekularer Ionen zeigen, die Fähigkeit nämlich, mit unveränderter Beschaffenheit durch chemische Umsetzungen hindurchzugehen.

4. Leitfähigkeit der Kolloide.

Wenn die mit elektrischen Ladungen irgendwelcher Herkunft versehenen kolloiden Teilchen den Ionen von Elektrolyten verglichen werden können, so ist zu erwarten, daß Kolloide auch die maßgeblichste Eigenschaft der letzteren aufweisen und eine Leitfähigkeit für den elektrischen Strom besitzen.

Nach den allgemein angenommenen Vorstellungen kommt eine Stromleitung in Lösungen dadurch zustande, daß die Ionen, die ja als geladene Massenteilchen zu denken sind, sich unter der anziehenden und abstoßenden Wirkung der polarisierten Elektroden ihren Vorzeichen entsprechend verschieben.

Die Größe des Leitvermögens wird bekanntlich gemessen an der Stärke des Stroms, der durch eine bestimmte elektromotorische Kraft in der Flüssigkeit hervorgerufen wird, und hängt für eine gegebene Menge des gelösten Stoffes zunächst von der Zahl der beweglichen Ladungen, d. h. der Ionen, die bei der Auflösung entstehen, ab. Sie wird aber weiterhin von dem Reibungswiderstand, den die einzelnen Ionenarten dem elektrostatischen Zug von seiten der Elektroden entgegensetzen, bestimmt. Ihre Wanderungsgeschwindigkeit ist proportional der auf sie wirkenden Kraft, und der Reibungswiderstand bemißt sich nach der Kraft, die auf ein Grammäquivalent wirken muß, damit eine Verschiebung um 1 cm in der Sekunde erreicht wird. Der reziproke Wert dieser

Kraft stellt dann ihre „Beweglichkeit" dar und ist durch Beobachtung der unter gegebenen Bedingungen aus einem Teile des Elektrolyten in den anderen übergeführten Mengen bestimmbar.

Das Leitvermögen von Kolloiden ist nun sehr gering; auf jeden Fall aber ist es vorhanden, während sich bei groben Suspensionen keine Stromleitung feststellen läßt, und es bleibt nur die Frage zu beantworten, wo die Ursache für die Geringfügigkeit der Leitfähigkeit zu suchen ist, ob sie in dem großen Reibungswiderstand oder in der geringen Ionenzahl liegt.

Man kann mit Sicherheit sagen, daß letzteres der Fall ist.

Beweglichkeit kolloider Teilchen. Schon beim Transport durch ausgesprochene chemische Ionen sinkt die Geschwindigkeit, mit der sich die Ladungen im elektrischen Felde fortbewegen, mit wachsendem Molekulargewicht der Ionen nur bis zu einem bestimmten Grenzwert; das Leitvermögen wird also von diesem Faktor mit zunehmender Größe des Vehikels allmählich unabhängig, und in der folgenden Tabelle tritt hervor, daß die Beweglichkeit von Kolloidteilchen der Größenordnung nach mit der von suspendierten Teilchen und größeren Ionen übereinstimmt. Besonders große Geschwindigkeiten nehmen nur OH- und H-Ionen an, was vermutlich die Ursache ihrer besonderen Wirkung bei der Aufladung von Teilchen und Suspensionen ist.

Beweglichkeit von Ionen und Teilchen:

Teilchen von 3,5 μ Durchmesser (Quincke)	0,00025 cm/sec
Kolloides Silber (Svedberg)	0,00020
„ (Burton)	0,00022
„ (Cotton und Mouton) .	0,00032—0,00038
Kolloides Gold (v. Galecki)	ca. 0,0004
Anion der Buttersäure (Bredig) . . .	0,00031
Grenzwert für hochmolekulare Ionen . .	ca. 0,0002
Wasserstoffion	0,003294
Hydroxylion	0,001803
Chlorion	0,000683

Ladungswert der Teilchen. Wie die Ionen müssen auch die Kolloidteilchen, die sich im Stromgefälle bewegen, Elektrizitätsmengen transportieren, und der Gedanke liegt nahe, das Verhältnis der Ladung zur Masse, mit der sie wandert, dadurch zu bestimmen, daß man die in einem gegebenen Kolloid übergeführte Stoffmenge mit der im gleichen Stromkreis aus einer Elektrolytlösung ausgeschiedenen Wasserstoff- oder Silbermenge an der Hand des Faradayschen Gesetzes vergleicht. Hierbei kann jedoch nur ein mittlerer Wert für die Teilchenladung erhalten werden, da die Teilchen einer kolloiden Lösung ungleich sind, und die Ermittlung des elektrochemischen Äquivalents eines Kolloids stößt auf dieselben Schwierigkeiten wie die seines Molekulargewichts aus der Größe des osmotischen Drucks.

Dagegen läßt sich mit Hilfe der Stokesschen Widerstandsformel die Ladung von Teilchen bekannter Dimensionen aus ihrer Beweglichkeit berechnen. Bedeutet nämlich wie früher r den Radius der Teilchen, v die Geschwindigkeit ihrer Fortführung, η die Zähigkeit des Mediums und V den Potentialabfall, so ist die Ladung

$$e = \frac{6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot v}{V}$$

Eine durchgeführte Rechnung ergab für kolloides Silber mit Teilchen von $50 \mu\mu$ Durchmesser und einer Beweglichkeit von 2μ/sec eine Ladung der Einzelteilchen, die der von etwa 100 einwertigen Ionen entspricht, oder anders ausgedrückt, ein Silberteilchen verhält sich wie ein 100wertiges Ion. Die Kolloidteilchen besitzen also eine beträchtliche Ladung, ein Umstand, der bei der Beurteilung ihres sonstigen Verhaltens wohl im Auge zu behalten ist.

Ausscheidung an den Elektroden. Da die Elektrizität in Suspensionen und Kolloiden ebenso wie in Lösungen mit den Stoffteilchen wandert, ist auch eine

Ausscheidung an den Elektroden zu erwarten, die der typischen elektrolytischen Fällung entspricht.

In der Tat beobachtete schon Holtz (1876), daß da, wo eine Bewegung von Pulvern im Stromgefälle durch flüssige Medien auftritt, die Stoffe an den Elektroden festkleben, indem z. B. Lykopodium in Äther auf der Kathode, Schwefel, Zinnober und andere auf der Anode haften. Benutzt man Spitzen als Elektroden, so sieht man obendrein eine eigenartige Anordnung der Pulver in feinen Kurven, die offenbar die Bahn der Stromlinien andeuten und an die Zeichnungen und Formen erinnern, in denen sich Staub in gasförmigen Medien an und um geladene Leiter ablagert. Ebenso scheiden sich die kolloiden Bestandteile eines negativen Sols an der positiven, die eines positiven an der negativen Elektrode ab.

Die Erscheinungen verlaufen daher bei Kolloiden genau so wie bei der Elektrolyse der löslichen Salze etwa einer Farbstoffsäure wie Methylorange oder eines hochmolekularen Wolframates, bei denen ebenfalls eine Abscheidung der alkalilöslichen kolloiden Teile an der Anode stattfindet.

Dreizehnte Vorlesung.

Die Fällung der Kolloide.

1. Die Elektrolytfällung der Suspensionskolloide.

Allgemeine Erscheinungen. Die im vorausgehenden Kapitel ausführlich erörterte Tatsache, daß suspendierte Teilchen elektrische Ladungen tragen, kommt bei einer Gruppe von Erscheinungen, die für die Kolloide äußerst charakteristisch sind, zu weiterer Bedeutung.

Wie schon mehrmals hervorgehoben wurde, sind kolloide Lösungen unter Umständen sehr empfindlich gegen Elektrolyte. Wo diese Empfindlichkeit besteht, ist bereits bei dem Darstellungsverfahren für möglichste Fernhaltung

von Elektrolyten zu sorgen, denn ihre Gegenwart würde entweder von vornherein die Entstehung des gesuchten Kolloids verhindern oder eine mit der Zeit unvermeidliche Zustandsänderung stark beschleunigen. Die letztere besteht darin, daß schließlich eine vollständige Trennung von kolloidem Stoff und Lösungsmittel eintritt, und in diesem Sinne wirken Elektrolyte auch dann, wenn sie nachträglich zu einem einmal gebildeten Sol treten.

Das Verhalten gegenüber Elektrolyten unterscheidet zugleich eigentliche Suspensionen und Kolloide. In ersteren wird nur die Absetzungsgeschwindigkeit beeinflußt, die Größe der Teilchen aber nicht weiter verändert, so daß nach Entfernung des fällenden Elektrolyten die ursprüngliche Suspension mit allen Eigenschaften wieder herstellbar ist. Bei Kolloiden dagegen lassen sich eine Reihe von Stufen in der allgemeinen Veränderung festhalten.

Zunächst nimmt beim Zusatz geringer Mengen des wirksamen Elektrolyten der Feinheitsgrad der Zerteilung ab, was sich dem bloßen Auge oft in markanten Farbenumschlägen, bisweilen wenigstens an der zunehmenden Trübung im auffallenden Licht offenbart, und diesem ersten Stadium der Verdichtung folgt mitunter eine Zusammenballung der noch unsichtbaren Teilchen zu größeren, unmittelbar beobachtbaren Flocken, ehe es schließlich zum Absitzen des zerteilten Koagulums kommt.

Die Kolloide verhalten sich jedoch in dieser Hinsicht keineswegs einheitlich. Vielmehr treten nach der Beeinflußbarkeit durch Elektrolyte zunächst die beiden großen Gruppen wieder hervor, die sich unter anderen Gesichtspunkten ergaben, wenn auch die Einteilung wieder nur die extremen Fälle erfaßt.

Die in mancher Beziehung den groben Suspensionen anzuschließenden Kolloide von der Art der Metall- und Metallsulfidsole zeigen ein einigermaßen übereinstimmen-

des Verhalten, das sie als die Klasse der „instabilen" Kolloide hat bezeichnen lassen. Das Gemeinsame liegt darin, daß Elektrolyte in Mengen, die unter Umständen sehr gering sind im Verhältnis zu der Masse des zerteilten Stoffes, eine vollständige Fällung verursachen können.

Der Vorgang gleicht äußerlich wohl gelegentlich einer chemischen Fällungsreaktion, unterscheidet sich aber dadurch wesentlich von einer solchen, daß keine einfache atomistische Beziehung zwischen der Masse des gefällten und des fällenden Stoffes besteht. Auch das läßt ihn von einer solchen verschieden erscheinen, daß, anders als etwa bei der Ausscheidung eines schwerlöslichen Salzes bei analytischen Nachweisen, der Niederschlag in der Hauptsache dieselbe Zusammensetzung wie die Zerteilung hat: nur Spuren des zugesetzten Elektrolyten werden immer durch den Niederschlag „mitgerissen".

Wie wenig die ganze Erscheinung mit einer chemischen Reaktion zu tun hat, geht am deutlichsten daraus hervor, daß Elektrolyte, von denen man nach ihrer Natur eine chemische Wirkung auf den zerteilten Stoff erwarten könnte, eher eine Ausflockung als eine chemische Umsetzung herbeiführen. So wird kolloides Silber durch Salpetersäure, die doch sonst selbst kompaktes Silber angreift, nicht gelöst, sondern gefällt, und ebenso werden Gold durch Zyankalium, Eisenhydroxyd durch Salzsäure aus ihren Solen niedergeschlagen, obwohl sie, besonders in so feiner Zerteilung, in den zugesetzten Reagenzien löslich sein sollten.

Fällungswert der Elektrolyte. Die Mengen selbst, die eine solche Ausscheidung verursachen, sind von verschiedenen Umständen abhängig.

Bei Angaben darüber spielt zunächst schon die Beurteilung des Momentes der Fällung oder Koagulation eine Rolle, da die endgültige Ausscheidung durch verschiedene ineinander übergehende Vorstufen vorbereitet wird.

Weiter ist darauf die Geschwindigkeit des Zusatzes und die Intensität der Durchmischung von Einfluß; denn es kann geschehen, daß ein Kolloid sich an einen Elektrolyten „gewöhnt", indem dieselbe Menge einer Säure oder eines Salzes, die, auf einmal zugefügt, die sofortige Aufhebung des kolloiden Zustandes hervorrufen würde, bei allmählicher Zumischung in kleinen Dosen nicht störend wirkt. Auch die Konzentration des fällenden Salzes, nicht nur seine Menge im Verhältnis zur Masse des kolloid zerteilten Stoffes, bestimmt mit, wieviel von ihm zugesetzt werden muß, damit die Fällung des Kolloids erreicht wird.

Sobald jedoch möglichst gleiche Bedingungen eingehalten werden und ein Kriterium für den Moment der Fällung festgelegt wird, zeigt sich, daß für ein gegebenes Sol ein auffallend scharf reproduzierbarer „Schwellenwert" der Fällungswirkung existiert. Man versteht darunter diejenige Konzentration des Elektrolyten, unterhalb deren bei sonst gegebenen Verhältnissen in langer Zeit keine Fällung erfolgt, während eine Steigerung der Konzentration darüber hinaus rasche Ausscheidung bewirkt.

Das Vorhandensein eines solchen Schwellenwertes wurde schon verhältnismäßig früh durch Bodländer bei groben Suspensionen erkannt, zugleich mit der Tatsache, daß er bei verschiedenen Stoffen charakteristisch verschieden ist, indem z. B. Elektrolyte gleicher Leitfähigkeit den gleichen Schwellenwert besitzen. Auch bei Kolloiden kann der Schwellenwert der Fällung eines bestimmten Sols zur Kennzeichnung des Fällungsvermögens von Salzen, Säuren, Basen dienen. Mit seiner Hilfe ergibt sich dann als erste Gesetzmäßigkeit die von Schulze (1882) aufgefundene Regel, daß die Fällungskraft eines Salzes, je nach dem Kolloid, entweder von der Natur des Kations oder von der des Anions, nicht aber von beiden zugleich abhängt. Der Fällungswert ist gleich für

Salze mit dem gleichen wirksamen Ion und wächst rasch mit dessen Wertigkeit.

Die nachstende Tabelle, die nur einen kleinen Ausschnitt aus einer umfassenderen Versuchsreihe von Freundlich darstellt, läßt diese Tatsache erkennen.

As_2S_3-Hydrosol (negativ) mit 1,857 g im Liter.

Elektrolyt	Fällungswert (Millimol im Liter)	Elektrolyt	Fällungswert (Millimol im Liter)
LiCl	58,4	$MgCl_2$	0,717
NaCl	51,0	$CaCl_2$	0,649
KNO_3	50,0	$AlCl_3$	0,093
KCl	49,5	$Al(NO_3)_3$	0,095

Man sieht hier, wie die Alkalisalze praktisch gleich wirken, Kalzium- und Magnesiumsalze zirka siebzigmal stärker als sie, und Aluminiumsalze noch wieder siebenmal stärker als die letzteren. Neben der Wertigkeit spielt aber bei den Salzen der edleren Metalle offenbar noch ein anderer Faktor eine Rolle; er kann die Wirkung über diejenige, die der Erhöhung der Wertigkeit des maßgebenden Ions entspricht, hinaustreiben und steht wahrscheinlich mit der Größe der Ionisierungstendenz oder „Elektroaffinität", d. h. der Stellung in der elektrolytischen Spannungsreihe in Zusammenhang. Davon geben besonders die beiden folgenden Tabellen ein Bild, aus denen hervorgeht, daß die Ionen von edleren Schwermetallen sehr viel stärker wirken, als nach ihrer Wertigkeit zu erwarten wäre.

Au-Sol (negativ).

Elektrolyt	Fällungswert (Millimol im Liter)	Elektrolyt	Fällungswert (Millimol im Liter)
KCl	24	$PdCl_2$	0,014
$BaCl_2$	0,17	$Pb(NO_3)_2$	0,003
$ZnCl_2$	0,18	$\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$	0,046
$CuSO_4$	0,029		

HgS-Sol (negativ).

Elektrolyt	Fällungswert (Millimol im Liter)	Elektrolyt	Fällungswert (Millimol im Liter)
KCl	11	$SrCl_2$	0,92
NH_4Cl	10	$BaCl_2$	0,71
$AgNO_3$	0,28	$CuSO_4$	0,015
$HgNO_3$	0,075	$Pb(NO_3)_2$	0,053
$\frac{Hg_2SO_4}{2}$	0,085	$\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$	0,046
$TlNO_3$	0,15	$Ce(NO_3)_3$	0,059
$\frac{Tl_2SO_4}{2}$	0,17		

Elektrische Natur des Fällungsvorgangs. Die Erscheinung, die in der Schulzeschen Regel erfaßt ist, gewinnt dadurch besondere Bedeutung, daß Hardy (1899) auch zur Natur der Kolloide eine Beziehung herstellte, indem er fand, daß das wirksame Ion des fällenden Salzes sich im elektrischen Felde im entgegengesetzten Sinne wie der kolloid zerteilte Stoff bewegt.

Da der Wanderungssinn des Kolloids im Stromgefälle durch die Ladung, die es aus sich erzeugen oder durch die Aufnahme von Ionen aus der ionenhaltigen Flüssigkeit erhalten kann, bestimmt wird, so liegt es nahe, anzunehmen, daß die Fällung in der Neutralisation dieser Ladung durch das wirksame Ion ihre Ursache hat.

Eine Bestätigung dieser Vorstellung kann einmal darin gesehen werden, daß der Niederschlag oft etwas von dem fällenden Ion aufnimmt, und unter sonst gleichen Verhältnissen äquivalente Mengen verschiedener Ionen in ihm gefunden wurden; besonders aber spricht dafür der Umstand, daß die Fällung im „isoelektrischen" Punkt eintritt.

Die Existenz eines isoelektrischen Punktes, bei dem der Gegensatz zwischen der Ladung des Teilchens und der umgebenden Flüssigkeit verschwindet, ergibt sich aus der

Erfahrung, daß die Richtung, in der ein Kolloid mit dem Strom wandert, unter Umständen durch steigenden Zusatz eines Elektrolyten umgekehrt wird, nachdem zuvor eine Verminderung der Wanderungsgeschwindigkeit eingetreten ist.

Die folgende Versuchsreihe, die von Burton herrührt, zeigt, wie die ultramikroskopisch verfolgte Verschiebung von Silberteilchen im Stromgefälle durch Aluminiumsalz vermindert und ihre Bewegung von der Richtung auf die Anode auf die nach der Kathode übergeht.

g $Al^{\cdots}$ auf 100 ccm	Mittelwerte der Beweglichkeit von Silberteilchen in μ/sec auf 1 Volt/cm.
0	2,0
Spuren	1,38
$17{,}10^{-6}$	1,29
$35{,}10^{-6}$	1,03
$52{,}10^{-6}$	0,26
$69{,}10^{-6}$	− 0,42
$87{,}10^{-6}$	− 0,61
$173{,}10^{-6}$	− 1,56

Das Silber muß hierbei also durch einen Punkt gehen, bei dem es nicht einsinnig geladen ist, und dies eben ist der isoelektrische Punkt; er ist zugleich derjenige, bei dem die kleineren Teilchen sich zu größeren vereinigen und die Ausflockung eintritt. Dieser Zusammenhang zwischen Teilchenladung und Beständigkeit tritt in der ebenfalls von Burton herrührenden Zusammenstellung der folgenden Tabelle deutlich zutage.

Beweglichkeit 10^5 cm/sec.		Beständigkeit der Hydrosole
Goldhydrosol	Silberhydrosol	
+ 33,0	+ 22,4	Beliebig lang haltbar.
+ 17,0	+ 7,2	In wenigen Stunden ausgeflockt.
− 1,7	− 5,9	
− 13,5	− 13,8	Nach 4 Tagen noch nicht völlig ausgeflockt

An der elektrischen Natur des Ausflockungsvorgangs durch Elektrolyte ist hiernach kaum zu zweifeln. Dann aber ergibt sich von selbst die Auffassung, daß die zugeführten wirksamen Ionen die Ausscheidung durch eine elektrische Neutralisation der Kolloidteilchen bewirken.

Hiermit steht es zunächst im Einklang, wenn beobachtet wird, daß Elektrolyte gleicher Leitfähigkeit gleiches Fällungsvermögen haben, denn für beides ist ja die Zahl der Ionen maßgebend. Das Fällungsvermögen wird dann aber auch bei gleicher Ionenkonzentration um so größer sein, je größer die Beweglichkeit des wirksamen, zum Kolloid entgegengesetzt geladenen Ions ist, und es wird so verständlich, daß H- und OH-Ionen mit ihrer abnormen Wanderungsgeschwindigkeit eine besonders stark fällende Wirkung, jenes für negative, dieses für positive Kolloide, ausüben. Man kann um dieser Eigentümlichkeit willen sich bei Erörterungen über die gegensätzliche Wirkung verschieden geladener Ionen auf die Betrachtung der Verhältnisse, die durch OH- und H-Ionen bedingt werden, beschränken. Im Zusammenhang mit dem hier Erwähnten wird man zunächst die Erfahrung, daß OH-Ionen die Beständigkeit negativer Kolloide, H-Ionen die der positiven erhöhen, erklärt finden.

Durch die angeführten Regelmäßigkeiten kommt das Verhalten der Kolloide auf der einen Seite in unverkennbaren Parallelismus zu den elektrischen Erscheinungen, die an porösen Scheidewänden und bei der Kataphorese von Pulvern und Flüssigkeitströpfchen beobachtet werden: der Einfluß, den Ionen auf den Ladungssinn von festen Grenzflächen gegenüber Flüssigkeiten haben, deckt sich mit dem auf Kolloide. Hier wie dort spielt die Natur der Ionen eine Rolle, und erweisen sich H- und OH-Ionen als besonders wirksam. Hier wie dort wird der Effekt durch die Wertigkeit der Ionen bestimmt und

wächst die Wirkung im allgemeinen mit der Wertigkeit, wobei besonders mehrwertige Ionen eine entgegengesetzte Ladung allmählich bis zur Umkehr des Ladungssinnes vermindern, und hier wie dort ist die Konzentration der Ionen für die Ladungsverminderung oder -umkehrung maßgebend.

Bei den Kolloiden freilich kommt als Begleiterscheinung eben noch hinzu, daß die Verringerung der Ladung die Fällung nach sich zieht. Nicht immer braucht dabei der isoelektrische Punkt erreicht zu werden, denn es wirken noch viele andere Einflüsse mit; die Ladung der Teilchen aber erscheint auf jeden Fall als eine der Bedingungen für die Beständigkeit elektrolytempfindlicher Kolloide.

Auf der anderen Seite erinnert das Verhalten von Kolloidteilchen an das von komplexen Ionen, und dieser Gesichtspunkt wird namentlich dem Chemiker nahelegen, es anderen bekannten Erscheinungen anzugliedern.

Das Zustandekommen eines Komplexions wird in den meisten Fällen ausreichend und zweckmäßig beschrieben, wenn man sagt, daß ein neutrales, selbständig existenzfähiges Molekül und ein Ion sich zu einem größeren Ion zusammenlagern. So entstehen höher molekulare Anionen, indem sich z. B. ein Zyansilbermolekül mit einem Zyanion, Schwefelatome mit Sulfit- oder Sulfidanionen vereinigen, wie es durch die Gleichungen

$$AgCy + Cy' \rightarrow AgCy_2'$$
$$S + SO_3'' \rightarrow S_2O_3''$$
$$xS + S'' \rightarrow S''_{x+1}$$

zum Ausdruck gebracht wird. Wird den neuen Ionen durch Stromzufuhr die Ladung entzogen, so werden die ursprünglichen Molekülgattungen zurückgebildet und kommen neben den entladenen einfachen Ionen an der Anode zur Abscheidung, wie es oben schon beschrieben wurde.

Dieselbe Abscheidung infolge einer Entladung kann

aber auch durch ein Ion entgegengesetzten Vorzeichens herbeigeführt werden, das mit dem komplexbildenden Ion eine undissoziierte Verbindung bildet und dieses also neutralisiert. Wie sich bei der Elektrolyse einer Thiosulfat- oder Polysulfidlösung an der Anode Schwefel, in Silberzyankaliumlösung Zyansilber niederschlägt nach dem Schema

$$\begin{aligned} &AgCy \cdot Cy' + \oplus \rightarrow AgCy + Cy \\ &S \cdot SO_3'' + 2\oplus \rightarrow S + SO_3 \\ &S_x \cdot S'' + 2\oplus \rightarrow xS + S \quad , \end{aligned}$$

so tritt bei der bekannten Methode der Blausäurebestimmung nach Liebig Zyansilber aus dem löslichen Komplex aus, indem sich positive Silberionen mit den die Grundlage des komplexen Ions bildenden negativen Zyanionen verbinden, wobei noch einmal Zyansilber entsteht:

$$AgCy \cdot Cy' + Ag^{\cdot} \rightarrow AgCy + AgCy.$$

Diesen Vorgängen entspricht das Verhalten von kolloidem Halogensilber, wie es von Lottermoser festgestellt wurde, vollständig.

Werden einer verdünnten Lösung, welche Ag-Ionen enthält, Br-Ionen in Gestalt von löslichen Bromiden zugeführt, so bildet sich Bromsilber, das als Kolloid in der Flüssigkeit zerteilt bleibt, solange noch ein geringer Überschuß von Ag-Ionen vorhanden ist. In diesem Zustande wandert es im elektrischen Stromgefälle nach der negativen Seite; das kolloide Bromsilber ist also positiv geladen, und zwar offenbar dadurch, daß überschüssige Silberionen sich mit den Teilchen zu großen Ionen $(AgBr)_x \cdot Ag^{\cdot}$ vereinigt haben, die eben die überführbaren kolloiden Teilchen bilden.

Wird die Silberlösung mit gerade so viel von dem löslichen Bromid versetzt, daß alle Silber- und Bromionen sich genau neutralisieren, so entsteht kein Kolloid, sondern das Bromsilber flockt als Niederschlag aus. Geht man umgekehrt von einer bromionenhaltigen Lösung aus

und führt Silberionen zu, so bildet sich wiederum Bromsilber in kolloider Form, solange noch nicht alle Bromionen neutralisiert sind. Aber das Kolloid bewegt sich nunmehr mit dem positiven Strom und trägt also eine negative Ladung, die es durch Anlagerung von Bromionen erhalten haben muß, so daß in diesem Falle die Teilchen etwa durch die Formel $(AgBr)_x \cdot Br'$ gekennzeichnet werden können. Sie entsprechen somit völlig den komplexen Anionen der Silberzyankaliumlösungen und liefern daher auch bei genauer Neutralisation der Bromionen durch Silberionen Bromsilber als Niederschlag.

Bei dieser Gegenüberstellung ist jedoch ein sehr wichtiger Unterschied im Auge zu behalten.

Die Ladung eines einzelnen kolloiden Teilchens ist sehr groß, verglichen mit der eines einwertigen Ions, und das geladene Teilchen muß daher durch Anlagerung vieler Ionen zustande kommen. Dies folgt schon aus der früher angeführten Berechnung auf Grund der Beweglichkeit im elektrischen Felde an der Hand der Stokesschen Formel, wonach ein Silberteilchen die Ladung von 100 einwertigen Ionen trägt, und geht weiter daraus hervor, daß die Teilchen eines bestimmten Sols sich annähernd gleich schnell und ebenso schnell wie Ionen bewegen und die Beweglichkeit des einzelnen Teilchens durch Elektrolytzusätze allmählich vermindert wird; wäre die Zahl der Einheitsladungen klein, so sollte erwartet werden, daß der Wanderungssinn der Teilchen sich plötzlich umkehrt.

Ermittlungen über die Fällung von kolloidem Schwefel durch Elektrolyte, die Odén angestellt hat, haben ergeben, daß durch ein gefälltes Teilchen mindestens 100 000 Salzmoleküle aufgenommen werden. Auch dies deutet darauf hin, daß Ionen in großer Zahl sich um ein kolloides Teilchen scharen oder an ihm haften, ganz unabhängig davon, welche Vorstellung man sich etwa von der Natur einer solchen Anhäufung machen will.

Im Hinblick auf letztere Frage mag es genügen, anzunehmen, daß Ionen als Träger von Ladungen an einem kolloiden Teilchen in derselben Weise durch Adsorption festgelegt werden wie an einer festen Grenzfläche. Ist das der Fall, so wird es außer von der Konzentration der Ionen in der Lösung und ihrer spezifischen Adsorbierbarkeit von der Größe und wohl auch Form des Teilchens abhängen, wieviel es von jenen aufnimmt, denn die Einzelladungen müssen mindestens um den Radius ihrer Wirksamkeit voneinander entfernt sein, weil sonst die abstoßenden Kräfte gleichartiger Ladungen die Ansammlung einer größeren Zahl von ihnen verhindern würden. Die Entladung eines Teilchens, welche die Fällung des Kolloids veranlaßt, läßt sich dann, wie unten noch weiter ausgeführt wird, auf eine Adsorption der Ionen entgegengesetzten Vorzeichens zurückführen.

Bei der weitgehenden Analogie, die nach dem Vorhergehenden zwischen komplexen Ionen und kolloiden Teilchen besteht, wird man sich aber auch vorstellen können, daß sich das Teilchen und die Träger der Ladungen in einem Dissoziationsgleichgewicht von ähnlicher Art befinden, wie man es sich zwischen dem einfachen Ion und dem neutralen Teil, die zusammen das komplexe Ion bilden, bestehend denken muß. In der Tat geht an dieser Stelle die Frage nach der Struktur kolloider Teilchen zu einem Teil in diejenige nach dem Aufbau komplexer Verbindungen über, und es erscheint durchaus möglich, daß man, ausgehend von den Kolloiden, bei denen die Wirkung elektrischer und anderer Kräfte auf die Einzelteilchen ins Bereich unmittelbarer Beobachtbarkeit gerückt ist, zu neuen Erkenntnissen vom Wesen komplexer und überhaupt chemischer Verbindungen gelangen wird, während man sonst eher auf dem umgekehrten Wege weiter zu kommen gedachte.

2. Die gegenseitige Fällung von Kolloiden.

Fällbarkeit und Ladungssinn. Von der Tatsache aus, daß die Kolloide elektrische Ladungen tragen, wird auch ihre Fähigkeit, sich gegenseitig auszufällen, verständlich.

Die Erfahrung lehrt, daß in den Fällen, wo ein Kolloid die Ausfällung eines anderen bewirkt, die beiden Kolloide entgegengesetzten Wanderungssinn haben, daß jedoch die Ausscheidung nicht immer eintritt, wenn diese Voraussetzung erfüllt ist.

Die Einwirkung zweier Kolloide aufeinander verläuft, experimentell betrachtet, folgendermaßen: Wird zu einem Sol ein zweites von entgegengesetzter Ladung in steigenden Mengen hinzugefügt, so ist zuerst keine Veränderung zu bemerken. Bei weiterem Zusatz erfolgt die Bildung eines Niederschlags, der aus beiden besteht, bis vollständige Fällung eingetreten ist. Steigert man die Menge des zweiten Sols noch mehr, so wird die Fällung wieder unvollständig, bis schließlich aufs neue eine vollständige Zerteilung eintritt oder bestehen bleibt.

Die Verhältnisse werden durch das folgende, einer Arbeit von W. Biltz entnommene Beispiel gut illustriert. Je 10 ccm einer kolloiden Goldlösung mit 1,4 mg Gehalt wurden mit je 5 ccm einer kolloiden Eisenoxydlösung von wechselndem Gehalt vermischt, wobei sich unmittelbar nach der Vermischung die neben den zugesetzten Mengen verzeichneten Erscheinungen zeigten:

Zugesetzte Menge kolloiden Eisenoxyds	Beobachtete Erscheinung
0,32 mg	keine Fällung
0,8	feine Flocken, langsam absitzend
1,6	Flocken, rote Lösung
2,4	große Flocken
3,2	völlige Fällung
4,9	Flockung, sehr langsam abgesetzt
8,0	keine Fällung

Es besteht also ein deutliches Fällungsoptimum, ein bestimmtes Verhältnis von Mengen beider kolloider Stoffe, bei dem sie sich gegenseitig zur vollständigen Ausscheidung bringen, während innerhalb mehr oder minder ausgedehnter Konzentrationsgebiete eine teilweise Fällung, zu beiden Seiten derselben aber keine sichtbare Beeinflussung stattfindet.

Unter dem Gesichtspunkt des elektrischen Gegensatzes zwischen den aufeinander wirkenden Kolloiden liegt die Erklärung für dieses Verhalten nahe. Vollständige Fällung wird bei vollständiger gegenseitiger Neutralisation eintreten; da die Ladungen an bestimmten Stoffmengen haften, müssen die ungleichartigen Kolloide in bestimmten Mengenverhältnissen gemischt werden, wenn vollkommene Neutralisation eintreten soll, d. h. es existiert ein günstigstes Mischungsverhältnis, bei dem alles gefällt wird. Bei Abweichung von diesem Verhältnis kann das eine oder das andere der Kolloide nicht vollständig neutralisiert werden; es scheidet sich nur der neutralisierte Teil aus, und die Fällung bleibt unvollständig. Überwiegt aber die Menge eines Kolloids, so kann es das andere umladen, indem es dessen ursprüngliche Ladung entgegengesetzten Vorzeichens zunächst neutralisiert und weiterhin von seiner eigenen Ladung einen Teil auf dasselbe überträgt, um es aufs neue zu einem geladenen Kolloid, jedoch von anderem Ladungssinn, zu machen. Auch diese Erscheinungen weisen darauf hin, daß elektrische Ladungen auf den Teilchen eine notwendige Voraussetzung für die Beständigkeit kolloider Zerteilungen sind.

Kolloidfällung und chemische Reaktion. Der Vorgang gegenseitiger Fällung zweier Kolloide gewinnt durch seine Grundlage das Ansehen einer chemischen Reaktion und ist davon in manchen Fällen auch nicht prinzipiell verschieden. Wenn zwei hochmolekulare Farbstoffe, von denen der eine eine Säure, der andere eine

Base ist, in wässeriger Lösung zusammentreffen, so kann auf dem Wege der Neutralisation der entgegengesetzten Ionen durch eine gewöhnliche chemische Reaktion eine Ausscheidung beider Farbstoffe als schwerlösliches Salz erfolgen. Wird das Anion oder Kation, wie es oben erörtert wurde, so weit vergrößert, daß kolloide Eigenschaften hervortreten, so geht die Salzbildung in die Fällung entgegengesetzt geladener Kolloide über.

Anderseits wird man aber auch hier wieder an die heterogene Beschaffenheit der in Betracht kommenden Systeme erinnert, insofern die gegenseitige Ausfällbarkeit sich sehr wesentlich von dem Zerteilungsgrade der beiden kolloiden Stoffe beeinflußt zeigt. Während bei hoher Dispersität eine vollständige Ausfällung bei einem bestimmten Mischungsverhältnis eintritt, bleibt die Fällung bei geringerem Zerteilungsgrade immer unvollständig. Das Verhältnis von Oberfläche zu Masse gewinnt also einen Einfluß auf den Vorgang, und diese Tatsache ordnet die Fällung durch Elektrolyte und entgegengesetzt geladene Kolloide den elektrischen Grenzflächenerscheinungen zu.

Kolloidfällung und Adsorption. Dieser Betrachtungsweise entspricht es, wenn man, wie es namentlich Freundlich tut, die Fällung überhaupt in erster Linie als die Äußerung eines Adsorptionsvorganges ansehen will.

In der Tat muß ja vorausgesetzt werden, daß ein Ion, das eine fällende Wirkung ausüben soll, bis auf die Entfernung des Wirkungsradius an das Teilchen herankommt, mit anderen Worten: adsorbiert wird. Wenn daher auch durch äquivalente Ionen eine gleiche Zahl von Ladungen zugeführt wird, so ist doch eine Fällung in gleichem Betrage nur zu erwarten, wenn gleich große Mengen adsorbiert werden. Je stärker das Ion adsorbiert wird, desto stärker ist seine Fällungswirkung, d. h. eine desto geringere Konzentration braucht es zu haben, um die Ausscheidung des Kolloids herbeizuführen.

Für fällende Kationen tritt dieser Parallelismus unter anderem darin hervor, daß das stark adsorbierbare Wasserstoffion weit stärker fällt als andere einwertige Kationen, und daß Kationen von organischen Basen und Schwermetallsalzen stärker fällen und ebenso stärker adsorbiert werden als die mit ihnen nach ihrer Wertigkeit vergleichbaren Leichtmetallkationen.

Freundlich hat auch die in der oben angeführten Fällungsregel von Schulze niedergelegte Tatsache, daß dreiwertige Kationen sehr viel wirksamer sind als zwei- und einwertige, aus der Adsorbierbarkeit herzuleiten versucht. Wenn die Kationen der verschiedenen Leichtmetalle, wie man annehmen darf, aus Lösungen, welche die gleiche Zahl von Salzmolekülen enthalten, gleichstark adsorbiert werden, so müßten, damit eine gleich starke Entladung hervorgerufen wird, bei den ein-, zwei- und dreiwertigen Kationen Mengen adsorbiert werden, die sich wie $1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3}$ verhalten, mit andern Worten: einander äquivalent sind — eine Folgerung, die sich in der Tat sehr annähernd bestätigt fand.

Auch daß die besondere Natur des Kolloids, wenn man von seiner Ladung absieht, bei den Fällungsvorgängen zurücktritt, würde die Auffassung rechtfertigen, daß in ihnen eine Adsorption die erste Stufe darstellt, denn die verschiedensten festen Substanzen adsorbieren nach allgemeiner Erfahrung andere Stoffe der Menge nach in annähernd der gleichen Reihenfolge. Vielleicht darf man sogar die Frage aufwerfen, ob nicht die Adsorption überhaupt ein elektrisches Phänomen ist und der beobachtete Parallelismus sich hieraus erklärt. —

Wird ein Kolloid durch einen Elektrolyten oder ein zweites Kolloid niedergeschlagen, so nimmt es eine größere oder geringere Menge von dem fällenden Stoff auf, und es entsteht ein Produkt, das man als „Adsorptionsverbindung“ bezeichnet hat.

Die Zusammensetzung eines solchen Niederschlags richtet sich unter sonst vergleichbaren Umständen nach der Konzentration, die der fällende Stoff in der Lösung hatte, und daher der Menge, die zugesetzt werden mußte, damit Abscheidung eintrat. Diese Abhängigkeit von den Bedingungen entspricht mindestens qualitativ einerseits dem, was bei der Aufnahme fremder Stoffe durch Grenzflächen fester Körper, z. B. der Adsorption von Gasen oder gelösten Farbstoffen durch Kohle beobachtet wird, anderseits bringt sie die Koagulationsprodukte den dissoziierbaren festen Verbindungen an die Seite, bei deren Bildung die chemische Zusammensetzung des Bodenkörpers von der Konzentration des gebundenen Bestandteils in der Lösung oder im Gasraum bestimmt wird.

Tatsächlich verfließen die Grenzen zwischen den unzweideutig heterogenen Gebilden, die wir in den Produkten der Adsorption vor uns haben, und chemischen Verbindungen, die eine bestimmte molekulare Zusammensetzung aufweisen, in stetigen Übergängen.

Nehmen poröse Körper oder gröbere Pulver einen zweiten Stoff auf, so überzieht er nur die Oberflächen ihrer Teilchen, ohne daß er notwendigerweise in das Innere der festen Stoffe selbst eindringen muß. In dem Maße aber, als der Zerteilungsgrad des adsorbierenden Materials sich molekularen Dimensionen nähert, wird auch das Produkt Gebilden, bei denen eine vollkommene molekulare Durchdringung zu einer festen Lösung stattgefunden hat, immer ähnlicher. Der Adsorptionsverbindung, in der zwei Kolloide oder ein Kolloid und ein vorher regelrecht gelöster Stoff vereinigt sind, fehlt das konstante Gewichtsverhältnis chemisch gebundener Bestandteile, und es ist in ihm obendrein die molekulare Homogenität noch nicht ganz erreicht; das feste h o m o g e n e Gemenge unterscheidet sich von der Verbindung nur noch da-

durch, daß seine Zusammensetzung nicht durch eine bestimmte Molekularformel zum Ausdruck gebracht werden kann.

Aber auch wo wirkliche chemische Bindung in Frage kommt, wird es ja mit steigender Molekulargröße und dem Überwiegen eines Bestandteils immer weniger möglich, das zu ihrer Annahme notwendige Atomverhältnis der Elemente festzustellen, und oft ist selbst im Gebiet der Reaktionen zwischen Molekülen schwer zu sagen, wo das chemische Individuum aufhört und die homogene Mischung beginnt. Die natürlichen und künstlichen kieselsäurehaltigen Massen der Gläser, Schlacken, Laven, die keine bestimmte Zusammensetzung haben, weisen in mancher Beziehung das Verhalten von Verbindungen auf, und als weiteres Beispiel kann man die Produkte heranziehen, die durch Zusammenschmelzen metallischer und halbmetallischer Elemente entstehen, sich nach Art von Verbindungen an Umsetzungen beteiligen, aber doch nur homogene Gemenge sein können. Mit der genaueren Erforschung einzelner scheinbar äußerst ungleichartiger Objekte fallen so Schranken zwischen ganzen Klassen von Gebilden, indem ehemals für scharf gehaltene Unterscheidungsmerkmale sich als gradweise Verschiedenheiten derselben allgemeinen Eigentümlichkeit herausstellen, und es ist ein sich schon hier und da in Andeutungen zeigendes Ergebnis der intensiveren Beschäftigung mit den Eigenheiten der Zerteilungszustände der Materie, daß die Erkenntnis von dem stetigen Übergang der molekularen in die kolloide Zerteilung auch unsere Stellung zu manchen bisher als rein chemisch betrachteten Fragen der Entstehung von Stoffen beeinflussen wird.

3. Verhalten der Emulsionskolloide gegen Elektrolyte.

Fällung durch Elektrolyte. Was bisher über die Fällung von Kolloiden angeführt wurde, bezog sich hauptsächlich auf solche von der Art der Metall- und Sulfidsole, die in manchem mit Suspensionen verglichen werden konnten und mit ihnen auch die Empfindlichkeit gegenüber Elektrolyten teilen. Wir stellten sie daher unter diesem Gesichtspunkt als „instabile" Kolloide jenen anderen in gewisser Beziehung emulsionsartigen gegenüber, die unter denselben Bedingungen wesentlich beständiger sind und danach geradezu als „stabile" Kolloide bezeichnet werden.

Schon oben wurde darauf aufmerksam gemacht, daß die natürlichen Kolloide meist schwer ausscheidbar sind und sich, wenn sie durch Salzlösungen höherer Konzentration niedergeschlagen werden, nach Entfernung des koagulierenden Elektrolyten wieder zum Sol zerteilen lassen. Die Untersuchung ihres Verhaltens ist vielfach mit dem Ziel der Klärung physiologischer Probleme unternommen worden, da die abwechselnde Ausscheidung und Zerteilung kolloider Substanzen Grundlagen der organischen Wachstums- und Lebensvorgänge darstellt.

Typische Erscheinungen, die die Glieder dieser Klasse von denen der vorher besprochenen unterscheiden, hat man in den folgenden Beobachtungen zu sehen.

Die kolloiden Lösungen von Eiweiß, Stärke, Gelatine u. a. werden durch Salzzusatz gefällt, jedoch sind wesentlich größere Mengen dazu nötig als bei den instabilen Kolloiden; es ist keine Seltenheit, daß 15 prozentige Lösungen angewendet werden müssen, damit Abscheidung eintritt. Das Salz verbleibt zum größten Teile in der Lösung, das Koagulationsprodukt enthält jedoch ebenfalls stets noch Salz und Wasser, wenn auch natürlich in anderem Verhältnis als die Lösung, und häufig bilden sich

zwei deutlich abgetrennte flüssige Schichten aus, deren Anblick es berechtigt erscheinen läßt, daß man diese Art von Kolloiden den Emulsionen an die Seite stellt, in denen zwei nicht mischbare Flüssigkeiten ineinander verteilt sind.

Um die Koagulation herbeizuführen, genügt es nicht, eine bestimmte Konzentration zu überschreiten, um dann durch einen nur noch kleinen Salzzusatz alles niederzuschlagen, sondern die Abscheidung geht, auch wenn sie begonnen hat, nur der zugeführten Salzmenge proportional weiter, und statt des Schwellenwertes der Fällung läßt sich höchstens eine „Fällungszone" zwischen der Konzentration, bei der die Ausscheidung einsetzt, und der, bei der sie vollständig wird, angeben.

Die Fällung erfolgt um so leichter, je konzentrierter das Kolloid und je geringer der Zerteilungsgrad ist, wird aber im übrigen etwas stärker als z. B. bei den Metallsolen durch die besondere Natur des Kolloids bestimmt.

Auch die Abhängigkeit von der Natur der fällenden Salze ist eine andere als bei den instabilen Kolloiden. Die Wirkung der Elektrolyte knüpft sich nicht an ein einzelnes Ion, sondern setzt sich aus der beider Ionen zusammen. Es sind in dieser Beziehung von Hofmeister u.a. gewisse Reihen von Ionen aufgestellt worden, in denen je nach den sonstigen Umständen das Fällungsvermögen eine Verstärkung oder Abschwächung erfährt.

Ordnet man die Anionen in folgende Reihe:

$$SO''_4 \quad C_2H_3O'_2 \quad Cl' \quad NO'_3 \quad Br' \quad J' \quad CSN'$$

und die Kationen nach

$$Li^{\cdot} \quad Na^{\cdot} \quad K^{\cdot} \quad NH^{\cdot}_4,$$

so nimmt die Fällungswirkung, sobald die Flüssigkeit im übrigen schwach, aber deutlich alkalisch reagiert, von links nach rechts zu, in deutlich saurer Lösung dagegen in derselben Ordnung ab. In neutralen Lösungen können

einige Glieder ihre Plätze tauschen und auch sonst die Verhältnisse unregelmäßig werden, doch sind auch vollkommen neutral reagierende Kolloide fällbar, und die Fällung ist daher nicht notwendig als ein elektrischer Vorgang anzusehen, zumal auch oft nur eine ganz geringfügige Überführung im Stromgefälle beobachtet wird. Offenbar tragen die stabilen Kolloide eine im Vergleich zu den Metallsolen recht kleine elektrische Ladung, oder es treten Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens in ein Gleichgewicht zueinander.

Werden die Flüssigkeiten stark sauer oder stark basisch, so gehen die Erscheinungen in diejenigen, die man bei der Suspensionsfällung beobachtet, über: die Empfindlichkeit gegen Elektrolyte tritt wieder hervor und mit ihr der spezifische Einfluß einzelner Ionen von bestimmtem Vorzeichen.

Dies gilt ganz besonders von den Kationen der Schwermetalle, die schon in sehr geringen Konzentrationen durch Wasserstoffionen positiv geladene Kolloide niederschlagen, obwohl auch bei ihnen noch die zur Fällung nötige Menge mit der Konzentration steigt. Setzt man von dem Metallsalz mehr, als zur vollständigen Ausscheidung des Kolloids erforderlich ist, zu, so entsteht oft ein neues Kolloid von anderen Eigenschaften als das vorher vorhandene.

Kolloidisierung durch Elektrolyte (Peptisation). Ein solches Verhalten erinnert an den Vorgang der Peptisation. Schon mehrfach wurde die Tatsache gestreift, daß zerteilbare Stoffe durch kleine Mengen fremder Zusätze, besonders von Elektrolyten, in den Kolloidzustand überführbar sind; sie äußerte sich in der Darstellbarkeit mancher Kolloide durch Zerteilung dichterer Formen eines Stoffes und der Wiederauflösbarkeit oder Reversibilität anderer.

Beide Erscheinungen repräsentieren zwei Fälle von

Peptisationswirkungen, die zu unterscheiden sind. In dem einen soll ein Stoff zu einem Kolloid zerteilt werden, der sich ursprünglich in festem, kompaktem Zustand befand; in dem zweiten war der zu zerteilende Stoff von Haus aus ein Kolloid und ist erst durch Elektrolytfällung oder infolge der Entfernung des Dispersionsmittels durch Abdampfen, Ausfrieren oder dgl. als Gel ausgeschieden worden.

Als ein Beispiel für ersteres kann die Kolloidisierung von Wolframmetall angeführt werden, durch die man zuerst das äußerst schwer schmelzbare Metall in eine bearbeitbare Form für die Herstellung von Drähten, Stiften usw. hat bringen können. Sie wird in der Weise durchgeführt, daß das Metall zu feinstem Pulver zerrieben und abwechselnd der Einwirkung saurer und basischer Reagenzien ausgesetzt wird, bis es als Hydrosol in Lösung geht, aus der es durch Elektrolyte als plastische Masse gefällt werden kann.

Besonders schnell und übersichtlich vollzieht sich der typische Vorgang an Thoriumdioxyd, wenn das Präparat durch Glühen bestimmter Verbindungen, vor allem des Oxalats, gewonnen wird. Wird das in Säuren unlösliche Produkt, das nach seiner Bereitungsweise einen unzweifelhaft festen Stoff darstellt, mit geringen Mengen Chlorwasserstoff durchtränkt — es genügt, etwas Salzsäure über ihm abzudampfen, wobei es sein Aussehen in keiner Weise ändert —, so geht es alsbald mit Wasser in den kolloiden Zustand über.

Den Fall, daß ein durch Koagulation ausgeschiedener Stoff durch kleine Elektrolytmengen in das Sol zurückverwandelt werden kann, veranschaulichen die schon von Graham angeführten Beobachtungen, daß Spuren von Alkalihydroxyd eine verhältnismäßig große Menge gelatinierter Kieselsäure lösen; auch Zinnsäure wird durch sehr wenig Alkali zum Sol zerteilt, wie Titansäure oder Eisen-

hydroxyd durch Säuremengen, die in keinem Verhältnis chemischer Äquivalenz zu ihrer Masse stehen, löslich werden.

Die Voraussetzung, daß ein derartiger Vorgang eintritt, ist unter allen Umständen die, daß der Stoff, der in den kolloiden Zustand gebracht werden soll, bereits in sehr feiner Zerteilung vorliegt. Die Wirkung der peptisierenden Agenzien kann dann im wesentlichen darin gesehen werden, daß sie ihm die für den Solzustand nötigen Ladungen zuführen, die ihm unter Umständen bei der vorausgehenden Elektrolytfällung entzogen worden waren.

Der Mechanismus der Peptisation aber kann von Fall zu Fall sehr verschieden sein.

Er kann der Hauptsache nach mit der einfachen Elektrisierung von Grenzflächen zusammenfallen oder in der Adsorption von Ionen durch vorher vorhandene Teilchen bestehen und sich von da bis zur rein chemischen Komplexbildung infolge Vereinigung eines Neutralteils mit einem Ion abstufen. Mitunter muß die wirksame Ionenart erst dadurch erzeugt werden, daß das kolloidisierende Agens spurenweise mit dem festen Stoff reagiert — wie es auf das Beispiel des Thordioxyds zutrifft, bei dem das Kation eines basischen Thoriumsalzes zur Kolloidbildung notwendig scheint —, und man mag in solchen Fällen mit einigem Recht von der Bildung eines Kolloids durch „Anätzung" sprechen.

Der Kolloidisierungsprozeß aber kann auch chemische Kondensationsvorgänge, die durch Wasseraustritt zwischen wenig ausgesprochen basischen und sauren Verbindungen zu großen Molekülen führen, oder einfache Salzbildung mit dem peptisierenden Stoff, die von hydrolytischer Spaltung und Verdichtung von deren Produkten gefolgt sind, zur Vorstufe haben, so daß der Vorgang der Auflösung zum Kolloid über den Zustand molekularer

Lösung hinwegführt und nur scheinbar eine direkte Zerteilung kompakterer Massen darstellt.

Da Kolloide durch zugesetzte Elektrolyte gefällt werden, tritt Peptisation unter Umständen dann ein, wenn der fällende Überschuß des Elektrolyten aus dem Gel beseitigt wird: die Ausscheidung kam dadurch zustande, daß die Ladung der Teilchen durch Adsorption von Ionen eines Vorzeichens neutralisiert wurde; die Auflösung erfolgt, indem den Teilchen im Gel ihre Ladung durch Entfernung der neutralisierenden Ionen zurückerstattet wird.

Auf dieser Grundlage beruht vielleicht zum Teil die kolloide Zerteilung von Niederschlägen durch Auswaschen mit reinem Wasser, die das dem Analytiker so wohlbekannte „Durchgehen" durchs Filter verursacht: Die Elektrolytmengen in der Flüssigkeit, die mit dem Niederschlag in Berührung ist, werden durch Verdünnen verringert, und die Konzentration des fällenden Ions, das sich zwischen Lösung und Niederschlag verteilt, sinkt unter den Wert, den es haben muß, wenn bei der ersten Bildung des schwerlöslichen Stoffes Koagulation eintreten soll.

Auch durch chemische Bindung kann das Fällung verursachende Ion beseitigt werden. Oben wurden Versuche angeführt, welche zeigen, daß Halogensilber im Solzustand nur dann einigermaßen beständig ist, wenn ein geringer Überschuß entweder an Halogen- oder an Silberionen bei der Bildung vorhanden ist. Wird der Neutralisationspunkt überschritten, indem etwa einem durch Silberionen kolloid gehaltenen Bromsilber weiter Bromionen zugeführt werden, so tritt Ausscheidung ein, und dasselbe gilt für Bromsilber, das durch einen geringen Überschuß an Bromionen beständig ist, wenn mehr Silberionen hinzukommen. Werden diese überschüssigen Ionen wieder durch die Zuführung der entgegengesetzten beseitigt, so kann das Salz in den kolloiden Zustand zurückversetzt werden, bis wieder die entscheidende Konzen-

tration nach der anderen Seite hin überschritten wird. Das Fällungsminimum für Ionen des einen Vorzeichens bezeichnet also zugleich ein Peptisationsoptimum für die des anderen.

Wie weit in allen diesen Fällen die Bildung löslicher chemischer Verbindungen der Solbildung vorausgeht, soll hier nicht weiter erörtert werden; es wurde schon an anderer Stelle darauf hingewiesen, daß die Darstellung von kolloiden Zerteilungen durch Auswaschen, z. B. von Sulfiden, wahrscheinlich nichts anderes als ein hydrolytischer Spaltungsprozeß mit darauf folgender Rückbildung der schwerlöslichen Verbindung ist, und der Solzustand von Halogensilber kann sehr wohl auf einer leicht reversiblen chemischen Reaktion zwischen Bromsilber, Bromion und silberhaltigem Komplexion in der Lösung, die ihrerseits mit dem schwerlöslichen Silbersalz im Gleichgewicht steht, beruhen.

Auf dem Umweg über eine chemische Reaktion werden vermutlich auch gewisse schwerlösliche Metallhydroxyde mit Hilfe hydrolysierter, infolgedessen selbst kolloides Hydroxyd enthaltender Metallsalze zerteilt. So läßt sich z. B. frisch gefälltes Thoriumhydroxyd durch Kochen mit einer verdünnten Uranylsalzlösung leicht in ein kolloides Produkt überführen, und anderseits kann ein solches auch durch Kochen von Uranylhydroxyd mit verdünnter Thoriumsalzlösung erhalten werden. Die auf die eine oder andere Weise bereiteten kolloiden Lösungen sind jedoch nicht identisch, wie unmittelbar am Aussehen erkannt werden kann, da das erstere schwach gelblichgrün, das letztere dunkelgelbrot gefärbt ist.

Szilard, der diese und noch mehrere ähnliche Kolloide hergestellt hat, sieht in ihrer Bildung ein wirkliches Modell des Vorgangs, der als Typus solcher Erscheinungen gilt, nämlich der durch Pepsin erfolgenden Überführung von gelatiniertem Eiweiß in eine kolloide Flüssigkeit.

Daß zwischen den hier behandelten Kolloidisierungsmethoden anorganischer Substanzen und der Peptonbildung aus Eiweiß eine zum mindesten äußerliche Analogie besteht, war ja schon Graham aufgefallen und hatte ihn bewogen, den Namen „Peptisation" für diese Art Prozesse einzuführen. Eiweiß wird durch Pepsin zu Peptonen und Albuminosen verdaut, die ihrerseits noch Kolloide sind. Der Vorgang selbst beruht darauf, daß kompliziertere Moleküle durch Wasseraufnahme chemisch in einfachere gespalten werden, und die Vergleichbarkeit mit der Verwandlung anorganischer Gele in Sole durch Salze usw. beschränkt sich darauf, daß bei beiden Vorgängen kolloide Produkte von höherem Zerteilungsgrade und größerer Homogenität entstehen.

Die Vorgänge scheinen aber auch innerlich in einer gewissen Beziehung zueinander zu stehen, insofern es möglich ist, geronnenes Eiweiß durch dieselben Metallsalze oder Säuren, die schwerlösliche Metallhydroxyde in Kolloide überführen, zu peptisieren, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß beidemal chemische Molekülverkleinerung und physikalische Aufteilung gröberer Körperchen in ähnlicher Weise zusammenwirken. —

Die letztbesprochenen Tatsachen leiten zu einer Erscheinung über, die für die Darstellung und Konservierung kolloider Systeme von großer praktischer Bedeutung ist und als eine besondere „Schutzwirkung" betrachtet wird, die manche Kolloide gegenüber anderen ausüben. Sie besteht darin, daß ein Kolloid unter Bedingungen entsteht und bestehen bleibt, unter denen es im reinen Zustand erfahrungsgemäß nicht stabil ist. So bildet sich z. B. kolloides Metall auch in Lösungen von Elektrolyten, die ein fertiges Sol sofort fällen würden, sobald die Ausscheidung aus Verbindungen bei Gegenwart eines zweiten Kolloids erfolgt, das seinerseits nicht elektrolytempfindlich ist. Letzteres gilt nun hauptsächlich von organischen

Produkten, wie Gelatine, Gummi, Eiweiß usw., die ja gerade deswegen die Klasse der „stabilen" Kolloide bilden; doch verhalten sich auch unorganische Stoffe, wie Kieselsäure, Zinnsäure u. a., jenen analog. Diese Substanzen sind es daher, die als „Schutzkolloide" wirksam sind.

Dieselben Stoffe aber bilden auch die Gruppe der reversiblen Kolloide, die dem kolloiden Zustand nicht für immer entzogen sind, wenn sie einmal aus der Lösung ausgeschieden wurden, sondern selbst nach dem Eintrocknen sich freiwillig wieder in Flüssigkeiten zu einem Sol zerteilen oder wenigstens durch peptisierende Agenzien in ein solches zurückverwandeln lassen. Die Folge ist, daß auch an sich nicht reversible oder peptisierbare Substanzen zum Sol zerteilt werden, wenn sie mit einem Schutzkolloid zusammengebracht wurden.

Klassische Beispiele von Kolloiden dieser Art sind die „allotropen" Silberarten Carey Leas, durch deren Darstellung 1889 zuerst wieder die Aufmerksamkeit auf das ganze Erscheinungsgebiet gezogen wurde, und der schon seit viel längerer Zeit benutzte, aber erst später in seinem Wesen erkannte „Goldpurpur des Cassius".

Für die Präparate von kolloidem Silber nach Lea ist charakteristisch, daß durch die Reaktion selbst, durch die das Silber aus den gelösten Silberverbindungen ausgeschieden wird, kolloide Substanzen in der Flüssigkeit entstehen, die ein Schutzkolloid für das Metall abgeben können. Als Reduktionsmittel dienen hier lösliche Ferrosalze, die bei der Reaktion in leicht hydrolysierbare Ferrisalze organischer Säuren übergehen. Die Spaltung solcher Verbindungen aber liefert, wie wir früher sahen, basische kolloide Produkte, die dadurch in einem Zustand besonders feiner Zerteilung erhalten bleiben, daß sie sich mit sauren Bestandteilen im Reaktionsgleichgewicht befinden. Beim Eintrocknen der Lösung geht die Hydrolyse zurück, das Silber aber bleibt in vollkommenster Durchmischung mit

den fremden Substanzen, die zugleich die Vereinigung des Metalls zu größeren Teilchen verhindern, und wird, wenn jene bei der Auflösung wieder kolloide Hydrolysationsprodukte liefern, aufs neue in den Solzustand zurückversetzt.

Durch ein solches Verhalten könnten die Präparate ganz den Eindruck einer chemischen Verbindung machen, wenn ihnen nicht vollkommen deren charakteristischstes Kennzeichen, die konstante Zusammensetzung nach einfachen Gewichtsverhältnissen, mangelte. Die für die Schutzwirkung nötigen Mengen fremder Substanzen sind sehr gering, wie daraus hervorgeht, daß sich Silberpräparate haben herstellen lassen, in denen der Gehalt an Fremdstoffen nur wenig über 1 % betrug.

Auch der Cassiussche Purpur ist eine durch ein zweites Kolloid „geschützte" Metallzerteilung, in der das kolloide Metall sich gleichzeitig mit dem als Schutzkolloid wirkenden Stoff bildet. Die unter diesem Namen bekannte Substanz wurde zuerst von dem Alchemisten Andreas Cassius in Leyden dargestellt, dessen Sohn sie 1685 in einer besonderen Schrift beschrieb. Sie entsteht als purpurfarbener bis violettbrauner Niederschlag, wenn Goldsalzlösungen mit Zinnchlorür versetzt werden. Bevor die Niederschlagsbildung erfolgt, erscheint meist die charakteristische Rotfärbung, durch die mit Hilfe dieser Reaktion in der analytischen Chemie kleine Goldmengen nachgewiesen werden. Der dunkle Niederschlag kann nach der Trennung von der Flüssigkeit durch Befeuchten mit wenig Ammoniak in Wasser zu einem tiefroten, vollkommen klaren Sol zerteilt werden; es handelt sich bei ihm also um ein Gel, das zum Unterschied von den Koagulationsprodukten reiner Goldsole „peptisierbar" oder reversibel ist.

Die Substanz, die hier ihre Eigenschaften auf das Gold überträgt, ist kolloides Zinndioxyd, welches durch hydro-

lytische Spaltung aus dem bei der Reduktion des Goldsalzes entstehenden Zinnchlorid gebildet wird. Sie verhindert offenbar, daß das kolloide Gold sich bei der Ausscheidung zu größeren Teilchen vereinigt, und bewirkt dadurch, daß es in einem Zerteilungszustande bleibt, in dem es hernach wieder spontan mit ihr gemeinsam in die Lösung übergehen kann. In der Tat lassen sich Präparate, die dem durch die Reaktion des Cassius gewonnenen Purpur vollkommen gleichen, darstellen, wenn auf anderem Wege gewonnene kolloide Lösungen reinen Goldes und reiner Zinnsäure miteinander vermischt werden. Je höher der Gehalt an Zinnsäure ist, desto leichter gelingt es, das Gold in seiner ursprünglichen feinen Zerteilung auch unter extremen Bedingungen zu erhalten. Hierauf beruht die Verwendung des Purpurs als rote Farbe in der Porzellanmalerei, für deren Zwecke meist stark zinnoxydhaltige Präparate verwendet werden. Das Zinnoxyd geht beim späteren Brennen als Bestandteil der Glasur oberflächlich in die Porzellanmasse über und hält das Gold in derselben feinen Zerteilung, in der es im Sol vorhanden war und auch hier noch die charakteristische rote Färbung zeigt.

In ähnlicher Weise lassen sich andere Metallsole durch geringe Mengen kolloider Substanzen reversibel machen, sei es, daß diese bei der Reaktion erst entstehen, sei es, daß für ihre Gegenwart durch absichtlichen Zusatz von vornherein gesorgt wird. Die für therapeutische Zwecke unter Namen wie Kollargol, Elektrargol u. a. in den Handel kommenden Präparate von „löslichem" Silber sind kolloides Silber, dem mehr oder minder große Mengen „Schutzkolloide" zugeführt sind.

Ein reines Goldsol, das nach einem der früher im Zusammenhang behandelten Verfahren dargestellt wurde, kann nach Zusatz von Gelatine zur Trockne eingedampft werden, ohne daß Koagulation eintritt. Die zurückblei-

benden dünnen Häute von „Goldgelatine" enthalten das Gold in ultramikroskopischer Zerteilung und lassen sich durch einfaches Lösen in Wasser wieder zu homogenen Kolloiden zerteilen. Auch auf andere Stoffe wirken Zusätze von Gelatine, Gummi, Eiweiß ebenso, und viele Verbindungen, die ihrer zu großen Löslichkeit wegen aus reinen Lösungen nur in kristallinischer Form entstehen, lassen sich durch sie in kolloidem Zustande erhalten.

Eine nur etwas andere Äußerung derselben Eigentümlichkeit hat man in der Tatsache vor sich, daß „instabile" Sole unter Umständen erst bei sehr viel höheren Elektrolytkonzentrationen fällbar werden, wenn auch nur Spuren „stabiler" Kolloide zugegen sind. Hierauf läßt sich eine Methode gründen, die stabilisierende oder schützende Wirkung verschiedener Kolloide zu vergleichen. Der Fällung der roten kolloiden Goldlösungen durch Elektrolyte geht ein ziemlich scharfer Farbenumschlag nach Blau voraus, der als die erste Stufe der Koagulation zu betrachten ist. Die Farbenänderung wird durch kleine Mengen von Schutzkolloiden verhindert, aber die Kolloide weisen hierbei sehr große Unterschiede in ihrer Wirksamkeit auf. Ermittelt man nun diejenigen Mengen von ihnen (in mg), bei deren Zusatz der Farbenumschlag von z. B. 10 ccm einer hochroten Goldlösung durch 1 ccm 10prozentiger Chlornatriumlösung eben nicht mehr hervorgerufen wird, so hat man in diesen „Goldzahlen" oder ihren reziproken Werten ein Maß zur Beurteilung der Schutzwirkung verschiedener Kolloide. Versuchen von Zsigmondy, der die Erscheinung zuerst in ihrer Allgemeinheit erfaßt und auf dem angegebenen Wege quantitativ verfolgt hat, sind folgende Zahlen entnommen, die zeigen, wie verschiedenartig das Verhalten der Kolloide in dieser Hinsicht ist, und wo man im Bedarfsfalle ein „Schutzkolloid" zu suchen hat.

	„Goldzahlen"	„Reziproke Goldzahlen"
Gelatine	0,005—0,01	200—100
Kasein	0,01	100
Gummiarabikum	0,15—0,5	6,7—2
Dextrin	6—20	0,17—0,05
Kieselsäure		0

Anderseits lassen sich auf diese Weise Zustandsänderungen, die ein einzelnes Kolloid erfährt, verfolgen, denn es zeigt sich, daß die an den Goldzahlen gemessene Wirkung mit der Zeit oder durch bestimmte Einflüsse nachläßt. Die Veränderungen aber bestehen in der Hauptsache in einer Verminderung des Zerteilungsgrades oder einer Vermehrung der Teilchengröße, und es ist für die Auffassung, die man sich von der gegenseitigen Einwirkung zweier Kolloide und speziell vom Wesen der Schutzwirkung zu bilden hat, wichtig, daß gerade dies eine Abnahme der Schutzkraft nach sich zieht. Man kann nämlich in das Verhalten der beiden Kolloide auch ultramikroskopisch, wenigstens bei größeren Teilchen, einen Einblick gewinnen. Dieser läßt erkennen, daß das Schutzkolloid durch Teilchen des irreversiblen und instabilen Kolloids aufgenommen wird, und man es mit einem Vorgang zu tun hat, der am ehesten der Adsorption von Kolloiden, etwa durch feinverteilte Kohle, zu vergleichen ist, die ja auch mit abnehmendem Zerteilungsgrade des Kolloids zurückgeht.

Für manche Fälle wird man sich danach die Vorstellung machen dürfen, daß die Goldteilchen von dem stabilen Kolloid mit einer Hülle umgeben werden, die verhindert, daß eine Entladung durch Ionen von entgegengesetztem Vorzeichen und eine Teilchenvereinigung stattfindet. Adsorbiert doch in der Tat selbst Goldblech aus verdünnten Gelatinelösungen so viel, daß beim Eintauchen in Quecksilber die sonst sehr leicht erfolgende Amalgamation ausbleibt, da offenbar durch eine feine Haut die beiden Me

talle voneinander getrennt gehalten werden. Doch kann man diese Anschauung kaum zur Erklärung aller Fälle, in denen eine Schutzwirkung beobachtet wird, benutzen, da man beobachtet, daß umgekehrt auch Teilchen des irreversiblen Kolloids von denen des reversiblen aufgenommen werden. Der elektrische Gegensatz spielt, zum Unterschied von dem, was man bei gegenseitiger Fällung zweier Kolloide beobachtet, keine ausschlaggebende Rolle, denn selbst Teilchen gleich geladener Kolloide vereinigen sich untereinander. Jedoch wird man vielfach auch in diesen Vorgängen einen extremen Fall von Komplexbildung erblicken können, der sich von einer rein chemischen Reaktion nur durch das Fehlen des konstanten Verhältnisses zwischen den Bestandteilen der entstehenden Verbindungen unterscheidet.

Vierzehnte Vorlesung.

Die Koagulation.

1. Allgemeiner Verlauf.

Bei der bisherigen Betrachtung der Kolloidfällung durch Elektrolyte war das Augenmerk hauptsächlich auf den Eintritt der Koagulation gerichtet, und es muß der Koagulationsvorgang selbst erst noch genauer verfolgt werden. Die Elektrolytfällung ist überdies nicht das einzige Mittel, durch das kolloid zerteilte Stoffe, ohne daß Flüssigkeit entfernt und die Lösung zuvor konzentriert wird, in dichtere Formen gebracht werden, sondern neben anderen Ursachen führen vor allem Wärmezufuhr oder Abkühlung ebenfalls eine Trennung zwischen Zerteilungsmittel und Zerteiltem herbei, so daß hier auch der Temperatureinfluß auf die Beständigkeit kolloider Systeme kurz zu erörtern ist.

Die Kolloide verhalten sich nicht einheitlich gegenüber Änderungen der Temperatur.

Während nämlich manche Metallsole bei geringem Erhitzen das Metall ausscheiden, lassen sich andere auf Siedetemperatur bringen, ohne eine Änderung zu erfahren, und manche Sulfide werden im Gegenteil dadurch erst kolloidisiert; Eiweiß gerinnt bekanntlich bei 70⁰, Gummi- oder Gelatinelösungen dagegen nehmen durch Erwärmen einen höheren Zerteilungsgrad an.

Beim Gefrieren werden die meisten kolloiden Metalle, Sulfide, Hydroxyde ausgeschieden, ohne sich beim Auftauen wieder zu zerteilen; wenn man beobachtet, daß sich manche Kolloide doch noch wieder lösen, so beschränkt sich das wohl auf solche, bei denen Peptisationswirkungen angreifen können.

Der allgemeine Verlauf der Koagulation entspricht jedoch in allen diesen Fällen, soweit er verfolgbar ist, dem bei der Elektrolytfällung.

Beim Zusatz von Elektrolyten werden unmittelbar die folgenden Erscheinungen beobachtet, die sich je nach der Geschwindigkeit der Vorgänge aneinanderreihen oder überlagern.

Das allererste Stadium besteht durchgehends in einer Verbreiterung und Verstärkung des Streuungskegels eines intensiven Lichtstrahls und danach einer Vermehrung der sichtbaren Trübung im auffallenden Licht. Bisweilen geht dies mit einer Farbenwandlung Hand in Hand, indem z. B. die Farbe purpurroter Goldlösungen zuerst scharf in Violett oder Blau umschlägt und dann allmählich durch Graublau in Grau übergeht, während braune, rotbraune oder blaue Silberlösungen meist grün und dann grau werden.

Den optischen Veränderungen folgt alsbald die Ausscheidung von verdichtetem Material, das je nach der Natur des Sols in verschiedenen Formen erscheint. Metalle und gewisse Hydroxyde pflegen sich pulverig abzusetzen; andere Hydroxyde und Metallsulfide trennen sich

in Flocken vom Lösungsmittel; Stoffe wie Kieselsäure oder Gelatine und Eiweiß bilden Gallerten, die als einzelne Klumpen in der Flüssigkeit schwimmen oder das ganze Volumen der ursprünglichen Lösung in eine halbfeste Masse verwandeln.

Nach dieser Verschiedenheit ihrer Abscheidungsformen findet man für die extremen Fälle dieselben Klassen von Kolloiden wieder, die sich nach der Elektrolytempfindlichkeit und anderen Eigenheiten ergaben. Da dem verschiedenen Endstadium auch ein verschiedener Verlauf der Ausscheidung entspricht, ist es zweckmäßig, die Koagulation einerseits für die elektrolytempfindlichen, den Suspensionen nahestehenden Systeme, anderseits für die schwer fällbaren, den Emulsionen vergleichbaren an typischen Vertretern einzeln zu betrachten.

2. Koagulation der Suspensionskolloide.

Ausflockung des zerteilten Stoffes. Die Suspensionskolloide werden umfassend durch die kolloiden Metalle repräsentiert, die ein einigermaßen gleichartiges Verhalten zeigen, so daß durchweg die leicht zugänglichen kolloiden Lösungen von Gold oder Silber als Beispiel benutzt werden können.

Die erste Stufe der Koagulation umfaßt die Veränderungen vom Zustand der amikroskopischen Zerteilung bis zum Farbloswerden der Flüssigkeit durch Sedimentation mikroskopischer Teilchen. Ihr ultramikroskopisches Bild ist dies: Ganz zu Anfang treten Amikronen zu Submikronen zusammen, die hauptsächlich auf Kosten weiterer Amikronen zu größeren Teilchen anwachsen, so daß die Masse, aber nicht die Zahl der sichtbaren Teilchen vergrößert wird. Es ist das der Vorgang, der beim Gold für das Auge durch den charakteristischen Farbenumschlag von Rot nach Blau gekennzeichnet wird; letzterer aber beruht, wie schon bei Erörterung der allgemei-

nen Dispersitätsverhältnisse in kolloiden Lösungen gesagt wurde, darauf, daß grünes Licht abbeugende, massive Teilchen sich zu flockenartigen, braunen vereinigen. Diese sind nicht identisch mit den Submikronen, die langsam in einer Keimflüssigkeit heranwachsen. Eine solche Flüssigkeit bleibt rot, auch wenn sie bereits sehr viel größere Teilchen enthält, als sich in einer blau gewordenen Lösung befinden, und der Unterschied liegt darin, daß die Teilchen in ersterer massiv, in letzterer aber locker sind und nicht durch Verschmelzung von kleinen Teilchen zu kompakten großen entstehen.

Der Prozeß der Vereinigung zu den braunen Submikronen, die die blauen Lösungen konstituieren, verläuft meist zu schnell, als daß er als solcher zu beobachten ist, und nur sein Resultat tritt in die Erscheinung. Unter fortdauernder Zunahme der Größe und Abnahme der Zahl der Teilchen treibt die kolloide Lösung mehr und mehr der Ausscheidung mikroskopisch sichtbarer Teilchen zu, die noch vor ihrem Eintritt durch die Verminderung der Wanderungsgeschwindigkeit der geladenen Ultramikronen angekündigt wird, wie früher gezeigt wurde.

Weitere Veränderung der Fällungsprodukte. Die Koagulation eines Metallsols führt sofort zu einer weitgehenden Trennung des dispersen Materials und des Lösungsmittels und unterscheidet sich hierin sehr bemerkenswert von der der Kolloide aus der zweiten Klasse.

Das ausgeschiedene Metall ist aber nicht am Ende seiner Veränderungsfähigkeit angelangt, sondern erst in ein zweites Stadium seiner Verdichtung eingetreten, deren Stufen z. B. beim Silber gut beobachtbar sind.

Das aus einem Silbersol durch Elektrolyte niedergeschlagene Material ist noch kaum als Metall erkennbar. Ihm fehlt die charakteristische Lichtreflexion, denn es ist

dunkel und sogar schwarz, läßt sich aber nicht in dieser Form isolieren, sondern nimmt bei dem Versuch dazu rasch eine hellere Farbe an. Diese Veränderung tritt allmählich auch unter der Flüssigkeit ein; sie wird durch Säurezusatz beschleunigt, durch Alkali verzögert und hat also ganz den Charakter einer weitergehenden Koagulation. Tatsächlich besteht sie in einer zunehmenden Verdichtung und Vergröberung der ursprünglich äußerst feinpulverigen Substanzen, die anfangs selbst von engen Filtern nicht zurückgehalten werden und ein der großen Oberfläche entsprechendes, starkes Adsorptionsvermögen betätigen, schließlich aber in Berührung mit der Flüssigkeit sogar kristallinisch und damit frei von fremden Beimengungen werden.

Die Beschaffenheit der zuerst erhaltenen Produkte und die Art, in der sie sich verändern, wechseln sehr mit der Natur des Sols, aus dem sie entstehen, so daß hier ein deutlich erfaßbarer Faktor in der Vorgeschichte die Eigenschaften der Stoffe bestimmt.

Das tritt noch mehr hervor, wenn eine Kolloidbildung nur das Durchgangsstadium für die Ausscheidung aus einer Lösung ist, weil die sonstigen Umstände von vornherein auf die Bildung eines festen Körpers hinwirken: Die unterschiedliche Beschaffenheit direkt erhaltener Fällungen geht zurück auf die Verschiedenartigkeit der kolloiden Zerteilung in der Flüssigkeit, des Verdichtungsvorgangs bis zur Entstehung des Niederschlags und dessen weiterer Veränderung.

Beschaffenheit und Verhalten dünner Metallhäute. Diese Verhältnisse wurden besonders deutlich, als der Abscheidung eine besondere Form erteilt wurde, wobei zugleich deren Natur ihre Aufklärung gefunden hat.

Man kann speziell das Silber durch geeignete Reaktionen in Gestalt von Metallhäuten, die sich trocken untersuchen lassen, auf Grenzflächen zur Ausscheidung brin-

gen. Die Bildung solcher zusammenhängender Häute ist nichts als die Folge einer Koagulation vorübergehend auftretender kolloider Lösungen, die durch die besondere Beschaffenheit der Flüssigkeit an eine bestimmte Stelle verlegt wurde. Die an Glasflächen entstehenden Schichten zeigen, von außen gesehen, lebhaftesten Metallglanz, wenn sie auch auf der Flüssigkeitsseite matt erscheinen, und leiten die Elektrizität, weisen also Eigenschaften eines kompakten Metalls auf. Anderseits hat dies „Spiegelsilber" eine mikroskopische oder ultramikroskopische Struktur aus Einzelteilchen, ist in dünnen Schichten mit den Farben kolloider Lösungen durchsichtig und verändert seine Eigenschaften mit der Zeit und unter der Einwirkung von Elektrolyten, stellt also unverkennbar ein disperses Gebilde vor.

An den auf Glas niedergeschlagenen Silberspiegeln lassen sich nun verhältnismäßig große Unterschiede erkennen, wenn sie aus verschiedenen Lösungen gewonnen werden und sie damit zugleich verschiedene Sole zur Vorstufe ihrer Ausscheidung bekommen. Sie haben bei dünner Ausbildung verschiedene Farbe in der Durchsicht, und der zeitliche Verlauf der Änderung ihrer Eigenschaften, der z. B. an der elektrischen Leitfähigkeit gemessen werden kann, richtet sich nach der Darstellungsmethode. Die Veränderung erfolgt in einem solchen Sinne, daß sie zweifellos auf eine allmählich eintretende Teilchenvergrößerung geschoben werden muß: zuerst nimmt der Widerstand ab, da Übergangswiderstände zwischen vielen kleinen Teilchen verschwinden, und dieses erste Stadium wird um so rascher durchlaufen, je feiner die Teilchen sind; dann nimmt er zu, da mit wachsender Größe der Einzelteilchen aus Materialmangel Zerreißungen in der zusammenhängenden Schicht entstehen.

Dieselben Erscheinungen sind auch an einem Material verfolgbar, das nie mit Flüssigkeit in Berührung gekom-

men ist, aber ganz nach der Art einer kolloiden Zerteilung zustande kommt. Wie schon gelegentlich erwähnt wurde, entstehen bei der elektrischen Entladung in verdünnten Gasen durch Zerstäubung des Kathodenmetalls auf den Gefäßwänden zusammenhängende Metallhäute von disperser Beschaffenheit. Ihre Teilchen sind von der Größenordnung der Teilchen in kolloiden Metallösungen, sie leiten aber ebenfalls den Strom metallisch und erfahren zeitliche Veränderungen, die an der Leitfähigkeit verfolgbar sind. Der Verlauf der Änderung wird charakteristisch von der Teilchengröße beeinflußt, und diese ist durchaus als Gegenstück der Koagulation eines kolloiden Metalls anzusehen. Das ist für die Auffassung der letzteren von einiger Bedeutung, denn offenbar kann es sich bei den Veränderungen in den Metallhäuten nur um ein Zusammenfließen kleiner Teilchen zu großen handeln, oder darum, daß einzelne Körner an den Rändern nach Art einer sinternden körnigen Masse teilweise verschmelzen, ohne daß „Flüssigkeitshüllen", wie man sie gelegentlich bei den kolloiden Zerteilungen in Wasser angenommen hat, mitwirken.

Geradeso wie hier werden auch die bei der Koagulation ausgeschiedenen Teilchen schließlich zusammensintern, selbst wenn, wie die ultramikroskopische Beobachtung des ersten Stadiums zu beweisen scheint, in den zunächst sich bildenden Flocken die Einzelteilchen erhalten bleiben. Das aber würde erklären, warum ein koaguliertes Metall durch die einfache Berührung mit Flüssigkeit nicht wieder zum Sol zerteilt werden kann.

Fällungsformen. Der kolloide Zustand ist als ein die Form fester Abscheidungen bestimmendes Durchgangsstadium auch da in Betracht zu ziehen, wo er überhaupt nicht in die Erscheinung tritt, weil er zu schnell durchlaufen wird. Die Bildung schwerlöslicher Niederschläge in den analytischen Fällungsreaktionen führt nach

der allgemeinen Regel, daß zunächst die unbeständigste Form entsteht, über ihn hinweg, und die mannigfaltigen Abstufungen im Aussehen der Fällungen bei nur wenig veränderten Bedingungen, die dem Chemiker so wohlbekannt sind, erscheinen dann nur als die Folge der ersten kolloiden Zerteilung und treten damit den Verschiedenheiten der oben behandelten Metallabscheidungen an die Seite. Auch in den nachträglichen Veränderungen, die die Fällungen erleiden, findet sich wieder, was sich dort genauer hat verfolgen lassen. —

Daß ein feinpulveriger Niederschlag — selbst ein solcher von der geringen Löslichkeit des Bariumsulfats — allmählich sich vergröbert, indem die größeren Teilchen auf Kosten der um etwas löslicheren kleinen auf dem Umweg über die Lösung wachsen, ist bei anderer Gelegenheit schon erwähnt worden und gehört weniger an diese Stelle. Dagegen weiß der Praktiker, daß voluminöse Niederschläge oft unter der Wirkung eines chemisch indifferenten Elektrolyten dichter und filtrierbar werden, und dieser Vorgang entspricht jenen Sinterungen an dem ausgeschiedenen Metall.

Auch in trockenen feinstpulverigen Massen bilden sich gelegentlich bei längerem Aufbewahren in gut verschlossenen Gefäßen große rundliche Klumpen von verschiedener Gestalt, in denen kleine Teilchen ohne jedes Bindemittel zusammengebacken sind. Die Erscheinung beruht nur auf einer freiwilligen Sinterung bei gewöhnlicher Temperatur, bei der die Körner infolge dichter Berührung teilweise verschmolzen, „verfrittet" sind, und kann daher namentlich bei feinzerteilten Metallen, wo die allgemeine Geschmeidigkeit den Vorgang begünstigt — so bei Silber, Eisen, auch Arsen —, häufiger beobachtet werden.

Einen besonderen Fall der Abscheidung festen Stoffes aus einer Lösung stellt die elektrolytische Niederschlagung von Metallen dar, die bekanntlich ausschließlich dort er-

folgt, wo ein unter Strom stehender Leiter mit der Flüssigkeit in Berührung ist. Ultramikroskopische Beobachtungen, die von Kossonogow beschrieben worden sind, machen es, falls sie sich bestätigen, wahrscheinlich, daß auch dieser Vorgang eine ultramikroskopische Vorstufe hat und die Entladung von Metallionen und die Verdichtung der entladenen Atome zu Teilchen schon in meßbarer, wenn auch geringer Entfernung von der Elektrode stattfindet.

Selbst mikroskopisch läßt sich bei geeigneter Anordnung und unter günstigen Verhältnissen das vorübergehende Auftreten einer kolloiden Metallösung bemerken, und vielleicht noch deutlicher zeigt sich, daß auch bei der elektrolytischen Abscheidung der Solzustand als Durchgangsstadium anzunehmen ist, an gewissen Abscheidungsformen, die als Verdichtungsprodukte an der Grenze des kolloiden Zustandes erscheinen.

Werden z. B. Silberlösungen mit großer Stromdichte elektrolysiert, so wird ein „schwarzes“ Silber erhalten. Die besondere Form ist dadurch bedingt, daß infolge rascher Ausscheidung das Metall in sehr vielen kleinen Teilchen verdichtet wird, die nicht weiter wachsen können, weil ihre Umgebung an Silber verarmt.

Die Kleinheit der Teilchen wieder ist die Ursache der Dunkelfärbung, denn da sich an ihnen keine reflektierenden Flächen finden, wird das Licht allseitig zerstreut. Die Teilchen selbst aber sind von dem Augenblick an, wo sie in das Gebiet mikroskopischer Sichtbarkeit hineinwachsen, kristallinisch. Trotzdem hat die Gegenwart von H- und OH-Ionen bei der Bildung dieser Massen dieselbe Wirkung wie bei der Entstehung eines Silbersols: H-Ionen erschweren, OH-Ionen begünstigen das Auftreten der schwarzen Form, d. h. den feineren Zerteilungszustand des festen Produktes.

Von besonderem Interesse ist, daß die auf Verdichtung

und Teilchenverkleinerung hindrängende Oberflächenspannung in diesem Falle unmittelbar durch die elektrische Spannung kompensierbar erscheint: die an der Kathode haftende Masse verdichtet sich und nähert sich demgemäß im Aussehen dem gewöhnlichen pulverigen Silber in dem Augenblick, wo durch Aufhebung des Stromschlusses die elektrische Kraft zu wirken aufhört.

3. Koagulation der Emulsionskolloide.

Entstehung von Gallerten. Die Koagulation kolloider Flüssigkeiten von der Art der Kieselsäure-, Gelatinelösungen usw. stellt das Extrem zur Aufhebung des kolloiden Zustands von Metallen dar.

Beide Vorgänge unterscheiden sich in dem, was den Anstoß zu ihnen gibt, in ihrem Verlauf, in den Eigenschaften und dem Verhalten der Endprodukte.

Während ein kolloides Metall durch geringe Mengen eines Elektrolyten plötzlich in seiner ganzen Masse ausgeschieden wird, sobald ein bestimmter Schwellenwert überschritten ist, bedarf es unter Umständen großer Elektrolytmengen, um bei jenen eine Fällung herbeizuführen, und die Abscheidung erfolgt stetig und allmählich ohne eine bestimmte Schwelle. Mit der Fällung ist auch noch keineswegs eine Trennung von zerteiltem Stoffe und Zerteilungsmittel erreicht, vielmehr sind die Niederschläge selbst noch reichlich wasserhaltig und lassen sich vielfach leicht wieder zu einer kolloiden Lösung zerteilen.

Das letztere ist wohl dadurch verursacht, daß die Kolloide, die hauptsächlich diese Klasse bilden, ihrer Natur nach leichter chemischen Veränderungen zugänglich sind als z. B. edle Metalle. Sie verhalten sich jedoch nicht sehr einheitlich. Als typisch können die Erscheinungen bei der kolloiden Kieselsäure geschildert werden, denen die bei Stoffen von ganz anderer Natur, wie Gelatine, Agar-Agar usw., vollkommen analog sind.

Ein Kieselsäuresol, wie es durch Hydrolyse von Alkalisilikat oder Kieselsäureester und noch auf manche andere Weise darstellbar ist, stellt noch viel augenfälliger ein instabiles System dar als eine einmal gewonnene kolloide Metallösung. Es strebt unaufhörlich einer neuen Gleichgewichtslage zu, die mit der Bildung einer stehenden Gallerte scheinbar erreicht ist, und diese kontinuierliche Koagulation ist die „fortgesetzte Metastase", als welche, wie Graham sich ausdrückte, ihre Existenz anzusehen ist.

Die Geschwindigkeit der Veränderung wird hauptsächlich von der Konzentration der Lösung bestimmt. Salzsäure, Alkali- und Erdkalisalze beschleunigen sie, verursachen jedoch keine sofortige Fällung. Diese tritt aber beim Zusatz von Kolloiden oder Kolloide enthaltenden Lösungen, wie Eiweiß, Leim, Aluminiumsulfat, ein; auch Bariumhydroxyd schlägt das Gel sofort nieder, vielleicht weil es zuerst kolloides Bariumsilikat bildet, das seinerseits eben als Kolloid fällend wirkt.

Die ganze Umwandlung setzt im Gebiet molekularer Zerteilung an. Die Kieselsäure besitzt im Momente ihrer Ausscheidung, z. B. beim Mischen von Wasserglaslösung und Salzsäure, die Eigenschaften eines regelrecht gelösten Stoffes. Die klare Lösung zeigt einen beträchtlichen osmotischen Druck und eine deutliche Leitfähigkeit, aber beide nehmen mit der Umwandlung in das Sol rasch ab. Zugleich wächst die Fällbarkeit durch Eiweiß und andere Kolloide, die in frisch bereiteter Lösung kaum wirken, und eine unmittelbar beobachtbare Trübung nimmt mehr und mehr zu. Die physikalischen Eigenschaften des Systems ändern sich kontinuierlich, wie ohne besondere Hilfsmittel namentlich an der inneren Reibung verfolgt werden kann, die allmählich so weit anwächst, daß die ganze Flüssigkeit gerinnt und eine Masse vom Volumen der ursprünglichen Lösung bildet, welche in mancher Hinsicht die Eigenschaften einer

erstarrten Flüssigkeit, d. h. eines festen Körpers zeigt: sie besitzt eine gewisse Verschiebungselastizität, wie sie in höchster Steigerung der in diese Stoffklasse gehörende Kautschuk zeigt, d. h. sie ist dehnbar und biegsam und gerät daher beim Anstoßen in zitternde Bewegung, dazu vermag sie eine einmal gegebene Form beizubehalten, denn sie ist mit dem Messer zu scharfkantigen Stücken schneidbar. Anderseits treten an der halbfesten Masse Eigentümlichkeiten flüssiger Materie hervor: Abgetrennte Klümpchen verfließen miteinander in der Art, wie zwei Flüssigkeitstropfen sich vereinigen, so daß die Koagulation in gewissem Sinne den Eindruck einer Entmischung zweier zu einer Emulsion ineinander zerteilter Flüssigkeiten macht. Auch das Verhalten der Kieselsäure trägt daher dazu bei, daß man Kolloide von ihrem Charakter und dem der ihr darin ähnlichen Gelatine als „emulsionsähnliche" Kolloide den suspensionsähnlichen kolloiden Metallen u. a. gegenüberstellt.

Bei rascher Koagulation kommt das Sol nicht als Ganzes zur Gerinnung, sondern es entstehen getrennte Klumpen, die in der Flüssigkeit schwimmen, und dasselbe tritt ein, wenn es an Material für die Bildung einer zusammenhängenden Gallerte mangelt. Immer aber — und das unterscheidet den Vorgang von der Koagulation eines Metallsols — enthalten die Verdichtungsprodukte noch viel Wasser, das teilweise mechanisch abpreßbar ist.

Wenn man den Vorgang bis zu diesem Punkte ultramikroskopisch verfolgt, so zeigt sich zuerst ein diffuser Lichtkegel, dessen Polarisation auf das Vorhandensein sehr kleiner, aber noch nicht einzeln wahrnehmbarer Teilchen hinweist. In ihm macht sich später eine Flimmerbewegung bemerkbar, und an denselben Stellen erscheint weiterhin ein Gewimmel von Sukmikronen, deren fortschreitende Eigenbewegung allmählich abnimmt und in Schwingungen um eine feste Gleichgewichtslage übergeht.

Schließlich bilden sich Gallertflocken, in denen ultramikroskopisch und selbst mikroskopisch gesonderte Bestandteile erkennbar sein können. Aber diese kleinsten sichtbaren Gallertelemente bauen sich aus Submikronen auf, die ihrerseits wahrscheinlich noch aus Amikronen zusammengesetzt sind, denn auch von ihnen geht noch stark polarisiertes Licht aus, welches anzeigt, daß Teilchen, die klein gegen die Wellenlänge des Lichtes sind, vorhanden sein müssen.

Bei zunehmender Konzentration verringern sich die Abstände der optisch unterscheidbaren Gallertbestandteile, und das Ganze erscheint danach auch ultramikroskopisch homogen. Was man ursprünglich sieht, sind also offenbar Flocken, d. h. lockere Aggregate kleinerer Teilchen, und die ganze Folge von Erscheinungen begründet einen weiteren wesentlichen Unterschied gegenüber der Koagulation von Metallsolen: die Teilchen bleiben in ihrer ursprünglichen Kleinheit erhalten und verschmelzen nicht zu größeren Einzelteilchen.

Diffusion in Gallerten. Ein koagulierendes Sol und eine dünne Gallerte gestatten gelösten Stoffen zunächst noch eine fast unbeeinträchtigte Diffusion, da sie sich in den Räumen zwischen den größeren Flocken aus sehr kleinen Teilchen noch hinreichend schnell bewegen. Wenn diese Gallertelemente einander mehr genähert werden und das Ganze damit eine einheitlichere Struktur bekommt, wird die Bewegung stark verlangsamt und schließlich, in dichteren Gelen, vollständig zum Stehen gebracht, da ja die gelösten Moleküle mit den dichtgedrängten kolloiden Teilchen sehr häufig zusammenstoßen müssen, und deshalb keine großen Wege zurücklegen können; kolloid gelöste Stoffe vermögen meist Gallerten überhaupt nicht zu durchdringen.

Auf den ganzen Vorgang der Diffusion in dichten Kolloiden haben sehr viele Faktoren einen Einfluß: Größe

und Gestalt der Teilchen und ihrer ersten Aggregate, somit auch der Zwischenräume zwischen ihnen, Adsorbierbarkeit der Lösungsbestandteile, elektrische Ladungen u. a. gestalten die Verhältnisse recht verschieden für die einzelnen Systeme. Sie verdienen aber das höchste Interesse, denn sicher ist, daß diese Art der Fortbewegung von Materie in der Natur sowohl bei geologischen Prozessen eine große Rolle spielt und zahlreiche sonst unverständliche Mineral- und Gesteinsbildungen erklären kann, als auch das Zustandekommen fester und halbfester organischer Strukturen bedingt. In welchen Richtungen sich ihr Einfluß bewegt, kann nur für Einzelfälle angedeutet werden.

Reaktionen, die zur Abscheidung schwer- oder unlöslicher Verbindungen führen, müssen Produkte von anderer Beschaffenheit liefern, wenn die reaktionsfähigen Stoffe mit verschiedener Geschwindigkeit in das Innere eines Gels diffundieren und sich dort begegnen, als wenn sie in homogener Lösung aufeinandertreffen, da wir ja wissen, daß die Abscheidungsform von der Bildungs- und Kristallisationsgeschwindigkeit stark beeinflußt wird. Auch wo es sich nicht um Bildung schwerlöslicher Stoffe handelt, sondern um homogene Reaktionen, kann die Verminderung der Beweglichkeit, die gelöste Stoffe durch Kolloide erleiden, den Verlauf einer chemischen Reaktion beeinflussen. Durch einen Kolloidzusatz wird die Zahl der Zusammenstöße zwischen verschiedenartigen Molekülen in der Zeiteinheit verringert, ohne daß zugleich die Konzentration der reagierenden Stoffe herabgesetzt zu werden braucht, und es werden unter Umständen dadurch Produkte festgehalten, die nicht entstehen, wenn die reaktionsfähigen Moleküle sich unbehindert aufeinanderstürzen können. Ein besonders lehrreiches Beispiel hierfür bildet eine Reaktion, auf die neuerdings ein Verfahren zur technischen Gewinnung von Hydrazin begründet worden ist.

Die Einwirkung von Chlor auf Ammoniak führt in wässeriger Lösung sehr rasch zur vollständigen Umsetzung unter Stickstoffentwicklung; ein Zusatz von Leim dagegen bewirkt, daß zuerst nur Chloramid entsteht, dem durch die Viskositätsvermehrung der Lösung Zeit geschaffen wird, seinerseits mit einem zweiten Ammoniakmolekül Hydrazin zu bilden, so daß der Vorgang sich nach der einen oder anderen der beiden folgenden Reaktionsgleichungen abspielt:

Mit Zusatz von Leim:

$$NH_3 + Cl_2 \rightarrow NH_2Cl + HCl$$
$$NH_2Cl + NH_3 \rightarrow NH_2 \cdot NH_2 + HCl$$

In wässriger Lösung:

$$2NH_3 + 3Cl_2 \rightarrow N_2 + 6HCl$$

Eintrocknung von Gallerten. Mit der Bildung der wasserhaltigen Gallerten ist der Koagulationsvorgang nicht beendet. Die Verdichtung setzt sich vielmehr bei Entfernung des Wassers aus den halbfesten Produkten fort, und es treten weitere eigentümliche Erscheinungen auf, die wiederum an Kieselsäuregelen in allgemein orientierender Weise beobachtet werden können.

Ein Teil des Wassers wird schon in einer an Wasserdampf gesättigten Atmosphäre abgegeben und muß danach wohl nur mechanisch eingeschlossen sein. Die ursprünglich elastische Masse wird dabei nacheinander steif und bröckelig und läßt sich zu einem scheinbar trockenen Pulver zerreiben, die einzelnen Partikel bleiben aber noch glasklar oder opalartig, solange der Wassergehalt nicht unter 5—6 Moleküle auf ein Molekül Siliziumdioxyd sinkt. Tritt letzteres, z. B. beim Aufbewahren in der wasserdampffreien Atmosphäre eines Exsikkators, ein, so „schwindet" die Masse, d. h. sie vermindert stetig ihr Volumen, während die Dampftension des Präparates gleichfalls stetig abnimmt, bis ein Punkt erreicht ist, bei dem der Gehalt von Wasser nur etwa noch ein bis zwei Moleküle auf ein Siliziumdioxydmolekül beträgt. Dann hört die Volumenkontraktion trotz weiterer Wasserabgabe,

die mit konstantem Dampfdruck erfolgt, auf. Das vorher glasklare Gel wird gleichzeitig, in der ganzen Masse betrachtet, kreideweiß und trübe, kleinere Bruckstücke erscheinen, mit bloßem Auge oder unter dem Mikroskop gesehen, gelblich im durchfallenden, bläulich im auffallenden Licht, bis schließlich, wenn der Wassergehalt sich auf ungefähr ein Molekül vermindert, die Masse wieder klar wird und der Wasserdampfdruck erneut sinkt. Diesen Punkt bezeichnet van Bemmelen, der die Verhältnisse eingehend untersucht hat, als „Umschlag".

Das kreideweiße Gel wird auch wieder klar, wenn es aufs neue mit Wasser in Berührung gebracht wird, und Wasser wieder kann ohne wesentliche Eigenschaftsänderung des entstehenden Produktes, gegen die verschiedensten kohlenstoffhaltigen Lösungsmittel, wie Benzol, Chloroform u. a., bei denen eine Reaktion mit der Kieselsäure ausgeschlossen ist, ersetzt werden. Die klaren trockenen Gele aber scheinen ultramikroskopisch leer zu sein.

Struktur trockener Gele. Die Gesamtheit dieser Erscheinungen muß die Anhaltspunkte liefern, wenn man sich ein Bild von dem Bau eines trockenen Gels machen will, denn die klaren Massen erscheinen wegen der Dichtheit der dispersen Materie leer und verraten daher optisch nichts über ihre Struktur.

Bis vor kurzem sah man den angemessensten Ausdruck für die Beschaffenheit eines festen Gels in Vorstellungen, die teils von Quincke, teils von Bütschli entwickelt wurden und den Gelen eine Waben- oder Schaumstruktur zuschreiben.

Den Ausgangspunkt dafür bildete unter anderem die Beobachtung, daß zugleich mit einer unmittelbar wahrnehmbaren Trübung ein wabenförmiger Bau unter dem Mikroskop hervortritt, wenn ein klares, trockenes Gel mit Benzol, Chloroform oder dgl. getränkt und ein Teil der Flüssigkeit verdampft wird.

Ähnliche Strukturen werden auch in anderen Gallerten bei besonderer Behandlungsweise sichtbar — so z. B. wenn man Gelatine der Einwirkung von Alkohol und Chromsäure unterwirft —, und es wurde angenommen, daß die Heterogenität auch in halbflüssigen oder halbfesten Gallerten bis hinauf zu den konzentrierten kolloiden Lösungen von der Art der Kieselsäure- oder Gelatinesole den gleichen Charakter habe. In der Tat schien manches dafür zu sprechen. Seifenhaltige Öle zerteilen sich freiwillig in Wasser zu einem mikroskopischen Schaum, der aus wässerigen, von Öllamellen umschlossenen Hohlräumen besteht. Wenn anderseits der Gelatinierungsvorgang unter dem Mikroskop verfolgt wird, beobachtet man in verdünnten Flüssigkeiten die Ausscheidung von einzeln schwimmenden Tröpfchen, während in konzentrierteren die Tröpfchen sich ohne geschlossene Trennungsflächen netzartig aneinanderhängen und in sehr konzentrierten von Häuten umgebene Flüssigkeitstropfen sich wabenartig aneinanderpressen.

Die ultramikroskopische Beobachtung macht jedoch — namentlich Zsigmondy hat darauf hingewiesen — wahrscheinlich, daß das, was in der trockenen Kieselsäure für Wabenwände gehalten wird, nicht einer ursprünglich vorhandenen Struktur, sondern gröberen Diskontinuitäten entspricht, die bei teilweiser Entfernung der Flüssigkeit aus dem Gel entstehen. Es sind Lufträume, die noch Amikronen umschließen und an flüssigkeitdurchtränkte Teile grenzen, und die kreideweiße Substanz, die beim Entwässerungsvorgang des Gels auftritt, ist ein amikroskopisches Gerüst, das von Luft und Flüssigkeit erfüllt ist. Auch die bei der Gelatinierung der Flüssigkeit beobachteten vermeintlichen Waben sind wohl Flocken aus kleineren Strukturelementen, die in ihrer ursprünglichen Dispersität erhalten sind, und die letztere ist die für das Verhalten der Gallerten

und aus solchen entstehenden Gele wesentliche Grundlage.

Besonders lehrreich ist in dieser Hinsicht, daß in Fällen, wo die Koagulation eines Kolloids rückgängig gemacht, ein Gel also wieder zum Sol zerteilt werden kann, die Teilchen vorher und nachher in gleicher Größe und Zahl vorhanden sind, wie an reversiblen Schwefelsolen von Odén, an Präparaten kolloider Zinnsäure von Mecklenburg bewiesen wurde. Mit dieser Auffassung wird eine Theorie der Materie, die Naegeli schon vor mehr als 50 Jahren, weit über das damals der Beobachtung Zugängliche hinausgreifend, aufgestellt hatte, zu neuem Leben erweckt.

Der verdiente Pflanzenphysiologe dachte sich die kolloiden Substanzen aus Teilchen aufgebaut, zwischen die bei der Quellung und der Auflösung das Wasser eindringt, indem es sie mit Flüssigkeitshüllen umgibt; diese „Mizellen" aber sollten sich bei der Koagulation mehr oder minder fest aneinander lagern, ohne dabei ihre individuelle Existenz aufzugeben. Man ist also berechtigt, Naegelis Mizellen bis zu einem gewissen Grade mit den Ultramikronen kolloider Zerteilungen zu identifizieren und sie für die Erklärung des Baues der Gele heranzuziehen. Einer wasserhaltigen Gallerte würde man danach weniger eine „wabige" Struktur, bei der etwa dünne amikroskopische Zellwände ultra- oder amikroskopische Flüssigkeitströpfchen umhüllen, zuzuschreiben haben, als eine „teigige", bei der amikroskopische feste Körnchen durch Flüssigkeitshäute getrennt sind.

Die äußerst feine und wegen der hohen Konzentration der kolloiden Substanz ultramikroskopisch kaum auflösbare Struktur kann von gröberen Diskontinuitäten in der Masse überlagert sein, die teils durch die nachträgliche Behandlung hervorgebracht werden, teils eine Stufe im Verdichtungsvorgang der dispersen Materie bilden. Die Vereinigung kleinerer Teilchen, ja unterscheidbarer

Flocken, die ihrerseits sich aneinanderhängen und zusammenlagern können, erweckt den Eindruck, daß man eine Schaummasse vor sich hat, geradeso wie die mikroskopisch als Inhomogenitäten erscheinenden lufterfüllten Hohlräume, die in einem mit Flüssigkeit nicht vollständig durchtränkten Kieselsäuregel Amikronen und Submikronen an der Grenze der Sichtbarkeit einschließen, einen wabenartigen Bau vortäuschen. Daher verschwinden auch die mikroskopischen Waben wieder, wenn das Gel aufs neue mit Flüssigkeit gefüllt wird.

Zsigmondy faßt danach alle Beobachtungen zu der folgenden Beschreibung der Entwässerung eines Kieselsäuregels zusammen.

An der Oberfläche der schon festen Masse, die noch 5—6 Moleküle Wasser auf ein Molekül Kieselsäure enthält, bildet das zwischen den Teilchen eingezwängte Wasser konkave Menisken, von denen es sich mit einem wegen der starken Krümmung nach innen sehr verminderten Dampfdruck verflüchtigt. Mit der fortschreitenden Entfernung von Wasser rücken die Kieselsäureteilchen näher aneinander, das Gesamtvolumen des Gels nimmt ab und die Dampfdruckerniedrigung durch Verkleinerung der Kapillarräume zu. Wenn schließlich die Teilchen einander so weit genähert sind, daß keine Kontraktion des Ganzen mehr erfolgen kann, führt die weitere Wasserentziehung erst eine teilweise, dann vollständige Entleerung der Räume zwischen den Teilchen herbei. Das erste Stadium bedingt das kreidige Aussehen und die groben optischen Diskontinuitäten des Gels, da in ihm Wasser, Luft und Kieselsäure aneinandergrenzen; im zweiten wird es wieder durchscheinend und klar, da es, von den letzten Resten adsorbierten Wassers befreit, wieder einheitlich wird. Eine Berechnung der Größe von Kapillarräumen, die eine konstante Dampfdruckerniedrigung, wie sie tatsächlich beobachtet wird, verursachen

kann, führt zu Dimensionen von ca. 5 $\mu\mu$, so daß auch hieraus auf eine äußerst feine Struktur zu schließen ist.

Der Koagulationsvorgang und die Struktur der entstehenden Gallerten und Gele sind bei verschiedenen Substanzen im wesentlichen von der gleichen Art, wenn auch wohl der amikroskopische Bau, für den bei der dichten Lagerung der Teilchen deren Form in Betracht kommen muß, von Fall zu Fall ein anderer ist. Die gelatinierbaren Stoffe selbst aber unterscheiden sich darin, daß die einen, wie Kieselsäure und Metallhydroxyde, bei der erneuten Wässerung nicht wieder spontan zerteilt werden, die anderen aber „quellen", ein Vorgang, der weiterhin eingehender zu behandeln ist.

Fünfzehnte Vorlesung.

Die Quellung.

1. Wasseraufnahme durch Gele.

Ein trockenes Kieselsäuregel, das in Wasser oder Wasserdampf gebracht wird, nimmt aufs neue Wasser auf.

Man hat hierbei nicht an eine chemische Bindung, an die Bildung von Hydraten zu denken, denn die Menge des aufgenommenen Wassers entspricht keinem einfachen molekularen Verhältnis; wohl aber stellen sich zwischen dem Wassergehalt und dem Dampfdruck der Umgebung bestimmte, im übrigen von der Temperatur abhängige Beziehungen her, die einigermaßen kompliziert erscheinen, sich aber an Hand der in Fig. 5 nach van Bemmelen schematisch konstruierten Kurve den Hauptzügen nach übersehen lassen.

Trägt man nämlich die zusammengehörigen Werte von Dampfdruck und Wassergehalt eines wiedergewässerten Gels graphisch auf, so erhält man zunächst ein Kurvenstück $O_0 O_1$, auf dem sich ein vollkommen umkehr-

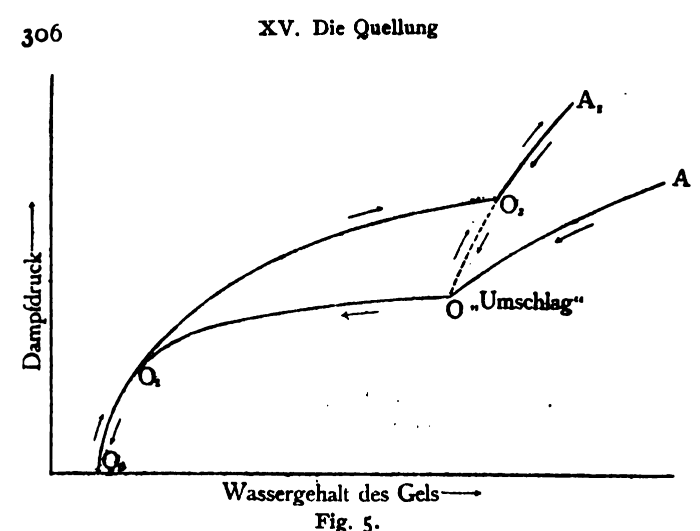


Fig. 5.
Schematischer Verlauf der Entwässerung und Wiederwässerung eines Gels nach van Bemmelen.

bares Gleichgewicht zwischen beiden Größen ausbildet. Der weitere Verlauf der Wasseraufnahme wird dann durch die Strecke O_1O_2 dargestellt, von der der Vorgang sich nach A_1 hin fortsetzt.

Diese ganze Wiederwässerungskurve $O_0 O_1 O_2 A_1$ fällt nur in dem Teile $O_0 O_1$ mit der Kurve zusammen, die die erste Entwässerung einer Gallerte wiedergibt. Der Endpunkt A_1 der Wässerung deckt sich nicht mit dem Ausgangspunkt A der Wasserentziehung, und der Verlauf der letzteren entspricht der Kurve $A O O_1 O_0$. Die Wasseraufnahme hinkt also dem Dampfdruck der Umgebung nach, und das einmal getrocknete Gel faßt weniger Wasser, als es vor der Entwässerung enthielt.

Wird ihm noch einmal Wasser entzogen, so kann der Zyklus $A_1 O\ O_1 O_0 O_1 O_2 A_1$ beliebig oft durchlaufen werden: immer bei der Abgabe von Wasser nimmt der Vorgang seinen Weg über den unteren Zweig, immer bei der Aufnahme über den oberen, so daß die ganze Kurve einen

ähnlichen Charakter bekommt wie die „Hysteresiskurve", die bei der Magnetisierung und Entmagnetisierung des Eisens beobachtet wird. Der Verlauf auf AO ist vollständig irreversibel; der Punkt O ist derjenige, in dem das Gel „umschlägt", d. h. kreidig trübe wird, der Punkt O der, bei dem es sich wieder klärt.

Offenbar hat man es in dem ganzen Erscheinungskomplex mit zwei verschiedenen physikalischen Vorgängen zu tun, die sich allerdings wohl selten zeitlich getrennt beobachten lassen: Im Anfang wird Wasser durch eine Grenzflächenadsorption festgehalten, die, wie immer, zu einem vollständig umkehrbaren Gleichgewichtszustand führt; dies Stadium hat sein Gegenstück in der Entfernung des letzten Wassers aus dem Gel vor seinem erneuten Klarwerden. Später aber dringt das Wasser durch Kapillarität mehr in das Innere der feinporigen Masse ein, und der Dampfdruck bei der Wässerung und Entwässerung fällt dadurch verschieden aus, daß die Krümmung der Flüssigkeitsoberflächen, und damit ihr Dampfdruck, in benetzten Kapillaren kleiner ist als in unbenetzten.

Bei der Feinheit der amikroskopischen Struktur, die an die Grenze molekularer Dimensionen führt, geht die Aufsaugung in kapillaren Hohlräumen beinahe in eine Verfestigung durch Moleküle über, und vielleicht ist das der Grund dafür, daß sich Erscheinungen einstellen, die sonst für chemische Bindung charakteristisch sind; hierzu gehört es, wenn in den Entwässerungskurven geradlinige Strecken auftreten, mit anderen Worten: längs OO_1 eine beträchtliche Menge des Wassers unter fast konstantem Dampfdruck abgegeben wird.

Obwohl somit die Wasserabgabe seitens des Gels bis zu einem gewissen Grade ein umkehrbarer Vorgang ist, so ist doch der Verdichtungsprozeß, der jene begleitet oder zur Folge hat, nicht allgemein reversibel: Die Auf-

nahme von Wasser durch das Kieselsäuregel zieht keine Volumenvergrößerung nach sich, und das durchtränkte Gel erfährt keine erneute Zerteilung in Wasser.

Anders bei Gelatine und sonstigen Substanzen des pflanzlichen und tierischen Gewebes, weiter solchen wie Seide, Kautschuk, Zellulose, die sich prinzipiell ähnlich verhalten: Diese Stoffe „quellen", wenn sie von der geeigneten Flüssigkeit durchtränkt werden, zu einer Gallerte der gleichen Art auf, wie sie als Vorstufe des vollständigen Eintrocknens entsteht.

Der Unterschied im Verhalten ist in der verschiedenen Beschaffenheit des trockenen Gelgerüstes begründet, denn während dieses bei Kieselsäure unelastisch und wenig veränderlich ist, kennzeichnet das Gegenteil die organischen Produkte. Deren Fähigkeit, Flüssigkeiten oder Dämpfe unter Volumenausdehnung aufzunehmen, ist ja bekanntlich von größter physiologischer Bedeutung, und unter diesem Gesichtspunkt erhält die Erscheinung der Quellung ihr besonderes Interesse.

Unter Quellung ist im physikalischen Sinne ein Vorgang zu verstehen, bei dem aus einem festen Stoff durch Flüssigkeitsaufnahme ein formbeständiges Gebilde von anderen Eigenschaften entsteht, ohne daß die Flüssigkeit chemisch gebunden, d. h. nach bestimmten Gewichtsverhältnissen, die auch bei einer Änderung der äußeren Bedingungen konstant bleiben, aufgenommen wird. Die Quellung geht bei manchen Stoffen, wie Gummiarabikum, von selbst in kolloide Auflösung über, bei anderen, wie Gelatine, führt wenigstens Erwärmen weiterhin zur völligen Zerteilung in der Flüssigkeit.

2. Quellungsdruck und Quellungsmaximum.

Quellungsdruck. Einem quellbaren Stoff kann die aufgenommene Flüssigkeitsmenge durch Verdampfung oder mechanisches Auspressen wieder entzogen werden. Die Quellung hat daher in der Entquellung oder Schrumpfung ihr Gegenstück, und die Umkehrbarkeit beider Vorgänge muß für gegebene Bedingungen zu einem Gleichgewichtszustand führen. Dieser wird bestimmt durch die im höchsten Falle aufgenommene Flüssigkeitsmenge, die als Quellungsmaximum eine charakteristische Größe für die Quellbarkeit verschiedenartiger Substanzen abgibt. Da eine Volumenvergrößerung durch die Flüssigkeitsaufnahme zum Wesen quellender Körper gehört, können diese eine Arbeit leisten, wenn die Ausdehnung verhindert wird. Es entsteht auf diese Weise ein „Quellungsdruck", der kompensiert werden und als Maß für das Quellungsmaximum dienen kann. Um eine Vorstellung von der Größenordnung der hier in Betracht kommenden Kräfte zu haben, braucht man sich nur die Wirkungen zu vergegenwärtigen, die etwa von wasseraufsaugendem Holz ausgehen, dessen Quellungsdruck bekanntermaßen Felsen zu sprengen vermag.

Zu den Umständen, die den Betrag des Quellungsmaximums und damit das Gleichgewicht, zu der die Quellung führt, bestimmen, gehört in erster Reihe die besondere Natur der Substanzen, die in Wechselwirkung treten. So quillt Gelatine direkt nur mit Wasser, das allerdings hernach in dem Quellungsprodukt gegen Alkohol, Chloroform usw. ersetzt werden kann. Kautschuk nimmt kein Wasser auf, wird aber durch Flüssigkeiten wie Schwefelkohlenstoff, Benzol u. a. zu starkem Quellen gebracht. Die Grundlage der spezifischen Einflüsse der quellbaren Materie und der Flüssigkeit ist wohl im besonderen Bau des Gels zu suchen, der sicherlich von

Stoff zu Stoff große individuelle Verschiedenheiten aufweist. In vielen Fällen werden obendrein noch Komplikationen durch die Möglichkeit chemischer Reaktionen zwischen den Komponenten des quellenden Systems hinzukommen.

Die Quellung erfolgt meist unter Kontraktion der Gesamtmasse, d. h. der feste Stoff und das aufgenommene Wasser nehmen zusammen einen größeren Raum ein als der gequollene Körper. Der Raumverlust ist jedoch nur im Anfang der Flüssigkeitsaufnahme beträchtlich, d. h. in jenem Stadium, in dem sie als eine Grenzflächenadsorption aufzufassen ist. Nach dem allgemeinen Prinzip aber, daß Vorgänge, welche unter Volumenverkleinerung verlaufen, durch Druck befördert werden, ist vorauszusehen, daß die Wasseraufnahme seitens eines quellungsfähigen Gels durch Druck begünstigt wird.

Der Kontraktion geht die Entwicklung von „Quellungswärme" parallel, die mit ihr in engstem Zusammenhang steht, insofern dem größeren Volumen der größere Energieinhalt entspricht. Ihr Betrag hängt von dem bereits vorhandenen Wassergehalt ab, und auch sie ist daher nur am Anfang, wo es sich um eine Adsorption handelt, verhältnismäßig groß, kann aber dort als „Benetzungswärme" recht beträchtlich und auffällig sein. Da somit bei der Quellung Wärme in Freiheit gesetzt wird, muß, ebenso wie Druckerhöhung, Temperaturverminderung den Vorgang befördern.

Bei der weiteren Verflüssigung, z. B. der Gelatine, und ihrer Zerteilung zur kolloiden Lösung wird dann Wärme gebunden, so daß Erscheinungen vorliegen, die im Gebiete wirklicher Lösungsvorgänge ihr äußerliches Analogon in der Auflösung etwa von Chlorkalzium haben, denn hier wird auch zunächst durch chemische Bindung von Wasser Wärme entwickelt, hernach aber durch Verdünnung der Lösung eine Abkühlung herbeigeführt.

Aus der Art der Wärmeentwicklung und Volumenänderung muß der Schluß gezogen werden, daß die Tendenz zur Wasseraufnahme bei Beginn der Quellung am größten ist und daher auch die letzten aus einem Gel austreibbaren Wassermengen am festesten gebunden sind.

3. Der zeitliche Verlauf der Quellung.

Die Geschwindigkeit, mit der die Quellung vor sich geht, ist anfangs am größten und verlangsamt sich später mehr und mehr. Im übrigen ist die Quellungsgeschwindigkeit keine Größe, die mit dem Quellungsmaximum unmittelbar zusammenhängt und daher in derselben Weise wie dieses für die Quellbarkeit charakteristisch wäre. Immerhin beeinflußt sie die Erscheinung, und es läßt sich an ihr beurteilen, ob irgendwelche Umstände die Quellungsfähigkeit beeinträchtigen oder begünstigen.

Die Flüssigkeitsaufnahme wird durch Elektrolyte beschleunigt; besonders Säuren und Alkalien rufen eine stärkere Quellung hervor, und diese wieder kann durch Salzzusatz nach bestimmten Reihen herabgesetzt oder noch weiter gesteigert werden. Dabei geht die Hauptwirkung von den Anionen aus, und man findet für sie die Umkehrung der Reihenfolge, in die Hofmeister die Ionenarten nach ihrem Fällungsvermögen gegenüber Gelatine ordnen konnte (vgl. S. 274), was insofern ganz natürlich erscheint, als die Beförderung der Quellung einer Stabilisierung des kolloiden Zustandes, die Behinderung daher einer Begünstigung der Gelatinierung entspricht.

Auch Erhöhung der Temperatur beschleunigt die Quellung. Aus der Richtung aber, in der die Wärmezufuhr wirkt, folgt, daß es sich bei allen diesen Vorgängen nicht um eine Verschiebung des Quellungsmaximums handeln kann, da die steigende Temperatur der unter Wärmeentwicklung sich vollziehenden Flüssigkeitsaufnahme entgegenarbeiten muß.

Auf die Bedeutung, die diese Gesetzmäßigkeiten für natürliche Erscheinungen haben, wird dadurch ein Ausblick eröffnet, daß zwischen dem Verhalten der Gelatine und dem tierischer Gewebe ein tieferer Zusammenhang zu bestehen scheint. Nach der Meinung des amerikanischen Physiologen M. H. Fischer wird das Ödem, die krankhafte Ansammlung wässeriger Flüssigkeiten in bestimmten Gewebeteilen, nicht durch Schwankungen im Blutdruck, wie gewöhnlich angenommen wird, sondern durch die Wirkung von Säuren hervorgerufen, die im Blute selbst bei Störung der Zirkulation infolge ungenügender Sauerstoffzufuhr gebildet oder durch Infektionen von außen zugeführt werden. Jedenfalls lassen sich in Gelatinehäuten durch Stiche mit einer in Ameisensäure getauchten Nadel Stellen erzeugen, an denen beim Einlegen in Wasser die Gelatine stärker quillt als sonst, und die entstehenden Auftreibungen gleichen den Schwellungen, die sich durch Insektenstiche auf der Haut bilden. Auch die Schwellung einer nephritischen Niere wurde von M. H. Fischer auf eine durch Säureanhäufung veranlaßte Quellung des kolloiden Gewebes zurückgeführt, woraus sich die Einführung alkalischer Salzlösungen ins Blut als therapeutisches Mittel ergeben würde, und Salze, die die Quellung beeinträchtigen und daher auch entquellend wirken, zur Bekämpfung von Ödembildungen anwendbar sein müßten.

4. Die Natur des Quellungsvorganges.

Sucht man sich nun die Frage nach der Natur des Quellungsvorganges zu beantworten, so wird sein erstes Stadium, das im wesentlichen als eine Grenzflächenadsorption erkannt wurde, außer Betracht bleiben können. Dann aber ergibt sich das Nähere daraus, daß sich die Quellung mit allen durch sie hervorgerufenen Wirkungen unter Bedingungen beobachten läßt, die sie ohne

weiteres einem normalen Lösungsvorgang vergleichbar machen.

Trennt man einen quellungsfähigen Körper durch eine poröse Scheidewand von der aufzunehmenden Flüssigkeit — etwa Kautschuk von Benzol, Gelatine von Wasser —, indem man ihn in das Innere einer Tonzelle bringt, und belastet ihn durch einen hebbaren Stempel, so wird von ihm Flüssigkeit durch die Wand hindurch aufgenommen, und es entsteht ein Druck, der an der Hebung des Stempels abgelesen werden kann und bis zu einem bestimmten Maximum geht.

Geradeso dringt ja aber Wasser zu einem löslichen Stoff, der von ihm in derselben Weise getrennt ist, bis der Eintritt des Lösungsmittels durch einen Gegendruck kompensiert wird, und dem maximalen Quellungsdruck entspricht der an der maximalen Steighöhe einer Flüssigkeitssäule gemessene osmotische Druck der Lösung, so daß man zu der Anschauung gelangt, auch bei der Quellung spiele die eindringende Flüssigkeit die Rolle des Lösungsmittels, und es werde nicht umgekehrt Benzol vom Kautschuk, Wasser von der Gelatine gelöst, wie es bei der unmittelbaren Beobachtung des Vorgangs den Anschein haben kann.

Bei der wirklichen Auflösung steigt der erreichte Druck im gleichen Verhältnis wie die Konzentration des löslichen Stoffes, — der maximale Quellungsdruck ist nicht der Menge des quellbaren Stoffes proportional. Immerhin entspricht jedoch einer relativ kleinen Änderung im Druck eine relativ kleine Änderung des Gehaltes, z. B. an Kautschuk in einem gequollenen Kautschuk-Chloroformgel, und das bedeutet, daß die Druckzunahme im Anfang am größten sein muß. Bei Untersuchung verschiedenartiger quellungsfähiger Gele — Gelatine, Kautschuk, gewisser Algenarten — fand Freundlich, daß die zahlenmäßige Beziehung zwischen dem Quellungsdruck

und der Konzentration des quellbaren Stoffes im Gel sich wenig ändert, wenn der gleiche Stoff in verschiedenen Flüssigkeiten zum Quellen kommt, d. h. die Natur der Flüssigkeit tritt im Quellungsvorgang zurück.

Für die ganze Auffassung des letzteren ist ausschlaggebend, daß die durch die Quellung entstehende Gallerte ein Kolloid, der quellbare Körper daher ein trockenes Gel ist, für welches die ultra- oder amikroskopische Heterogenität, die Struktur aus feinsten Teilchen und Hohlräumen erwiesen ist. Hier liegt der Unterschied zwischen Quellung und Auflösung. Es sind für das gequollene Gel gar nicht dieselben Gesetzmäßigkeiten zu erwarten, die für die Lösung gelten, besonders nicht die Proportionalität zwischen Druckwirkung und Konzentration, denn bei der Auflösung stellt sich ein Druck, der der Anzahl der Moleküle proportional ist, deswegen ein, weil die Moleküle unabhängig voneinander sind. Die Teile eines Gels aber hängen zusammen und müssen sich deswegen beeinflussen; die gegenseitige Anziehung überwiegt die Wärmebewegung.

Die Quellung kommt daher vermutlich so zustande, daß die Flüssigkeit in die kapillaren Räume der feinporigen Masse tritt, deren Wandungen benetzt, indem sie von ihnen adsorbiert und verdichtet wird, und, sobald sie die Zwischenräume vollständig gefüllt hat, die Teilchen auseinanderdrängt. Man wird danach Beziehungen zwischen der Quellbarkeit und denjenigen Eigenschaften, die für den Zusammenhalt zwischen den Teilen fester Körper maßgebend sind, erwarten dürfen, doch ist ein rationeller Zusammenhang mit den elastischen Kräften noch nicht hergestellt worden. In dem Maße aber, als die Größe der Teilchen sich verringert und den Dimensionen der Moleküle nähert, gehen die kapillaren Vorgänge der Quellung in den molekularen Zerteilungsprozeß der wirklichen Auflösung über; das Quellungsmittel des kolloiden

Produktes wird dann zum Lösungsmittel und das Ganze zur Lösung.

Wenn das aufsaugende System von Kapillaren, welches das Gelgerüst darstellt, unelastisch ist und die einzelnen Teilchen auch nicht voneinander losgetrennt werden, findet der Vorgang, der bei der Berührung mit der Flüssigkeit beginnt, mit der Füllung der Hohlräume sein Ende.

Das so entstehende Produkt erscheint dann unter Umständen als Zerteilung der aufgestiegenen Flüssigkeit in festem Material, bei der allerdings zwischen den einzelnen Flüssigkeitsteilchen noch ein Zusammenhang besteht, da ja die ursprünglichen Hohlräume in Verbindung miteinander sein müssen, wenn sie für die von außen eindringende Flüssigkeit zugänglich sein sollen. Man wird aber ein solches Gebilde eher den dispersen Systemen mit festem Medium zuzuordnen haben, denn sein allgemeiner Eindruck ist der eines festen Körpers.

Für die Art der Zerteilung der Flüssigkeit in ihm ist die Beschaffenheit des trockenen Gels maßgebend. Diese bestimmt teilweise auch die Geschwindigkeit der Durchtränkung, die sich mit der Feinheit der Zwischenräume ändert, im übrigen aber von der inneren Reibung der Flüssigkeit und ihren Oberflächenkräften bestimmt wird.

Sechzehnte Vorlesung.

Abscheidung fester Stoffe in Gelen.

1. Adsorptionserscheinungen bei der Durchtränkung eines Gels.

„Kapillaranalyse.“ Die allgemeinen Erscheinungen bei der Durchtränkung eines Gels sind gut zu beobachten, wenn Flüssigkeiten von Filtrierpapier aufgesogen werden, das ja als fast reine Zellulose ein typisches Gel, rein physikalisch genommen ein System von Haarröhrchen darstellt.

Das erste, was hierbei ins Auge fällt, ist eine deutliche Differenzierung der Flüssigkeiten nach Geschwindigkeit und Höhe des Aufstieges, die im wesentlichen auf ihrer verschiedenen Beweglichkeit und ihrer in der Oberflächenspannung begründeten kapillaren Steigkraft beruht.

Wenn die Flüssigkeit nicht einheitlich ist, wirkt das kapillare System als disperses Gebilde mit großer Oberfläche, und es findet Adsorption statt: der gelöste Stoff wird zurückgehalten, während die Flüssigkeit weiterwandert.

Damit aber tritt dann weiter die Verschiedenheit auch der gelösten Substanzen hervor, da ja die Adsorbierbarkeit sehr stark mit deren stofflicher Natur wechselt, und beiden Erscheinungen ist es daher zu danken, daß man in der Beobachtung der Aufsaugung von Flüssigkeiten eine empfindliche Methode zum Nachweis kleiner Mengen gelöster Stoffe erhalten hat.

Zur Anwendung dieser von Goppelsröder ausgebildeten „Kapillaranalyse" ist es nur notwendig, in Streifen geschnittenes Filtrierpapier unter Einhaltung einiger Vorsichtsmaßregeln in die zu prüfende Flüssigkeit zu hängen, die Schnelligkeit des Aufstieges oder die maximale Steighöhe zu beobachten und eventuell durch chemische Reaktionen auf dem Papierstreifen die Höhe, bis zu der die Lösungsbestandteile von der Flüssigkeit mitgenommen werden, zu bestimmen. Aus einer Vergleichung mit Lösungen bekannter Zusammensetzung und Konzentration lassen sich dann auf Natur und Gehalt der gelösten Stoffe Schlüsse ziehen, und die Methode eignet sich gerade zum Nachweis kleinster Substanzmengen, da ja nach den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten, die die Adsorption beherrschen, mit abnehmender Konzentration ein zunehmend größerer Bruchteil in die Grenzfläche übergeht.

Metallablagerungen in organischen Strukturen. Indem Lösungsbestandteile aus kapillar auf-

steigenden Flüssigkeiten adsorbiert werden, verdicken sich die Gerüstwände, und es ist ohne weiteres verständlich, daß ein solcher Vorgang eine große Rolle bei der Entwicklung natürlicher fester oder halbfester Strukturen aus gelöstem Material, etwa der Körpergewebe aus Blut, spielen muß.

Die Substanz des ursprünglichen Gerüstes kann dabei schließlich in dem Verhalten und im ganzen Eindruck des entstehenden Gebildes ganz zurücktreten. Man macht von dieser Tatsache vielfach Gebrauch, um die Strukturen tierischer und pflanzlicher Gewebe sichtbar zu machen, indem man auf ihnen edle Metalle in feiner Verteilung sich ablagern läßt oder sie gar durch solche ersetzt. Das geschieht, indem man das Gewebe mit leicht reduzierbaren Salzen imprägniert, die zunächst von den Gelwänden adsorbiert werden und weiterhin mit ihrem Material reagieren, indem sie es teilweise oder ganz zerstören. Das ausgeschiedene Metall findet sich dann an der Stelle des ursprünglichen Gewebes und macht durch seine starke Lichtabsorption dessen Struktur besser erkennbar. In dieser Weise bedient man sich der Verbindungen des Silbers und des Goldes beim mikroskopischen Studium von Pflanzen- und Tierfasern, die braun bis schwarz durch feinzerteiltes Silber, violett bis blau durch Gold gefärbt werden; mit der leicht reduzierbaren Osmiumsäure tränkt man anatomische Präparate, um das Gewebe zu schwärzen, und mitunter werden noch besondere Reduktionsmittel nachträglich zur Einwirkung gebracht, um das Metall aus seiner Verbindung an der Stelle, wo es sich befindet, auszuscheiden. Es ist schon hiernach klar, daß die Metalle sich in kolloider Zerteilung in einer durch das ursprüngliche Gel vorgezeichneten Anordnung vorfinden; aber auch das sonstige optische Verhalten weist auf eine außerordentlich feine Dispersität hin.

Früher wurde schon die Tatsache gestreift, daß eine Flüssigkeit, die die kapillaren Zwischenräume eines Gels füllt, selbst als Diffusionsweg für gelöste Substanzen dienen kann, wenn auch dem Durchtritt eines gelösten Stoffes von der Gelsubstanz infolge der Verringerung der Zwischenräume, in denen die Bewegung erfolgt, ein beträchtlicher Widerstand entgegengesetzt wird und die Diffusion nur sehr langsam vor sich geht. Schon in den konzentrierten Gallerten ist diese ja stark verzögert, während sie in verdünnten Gallerten wenig verschieden von der in reinem Wasser ist.

Wenn sich auf diesem Wege zwei Stoffe begegnen, die miteinander einen schwerlöslichen Niederschlag bilden können, so muß die Abscheidung des festen Stoffes in den ultramikroskopischen Hohlräumen erfolgen und die Abscheidungsform durch die Struktur des Gels bestimmt werden. Die Ausbildung größerer Teilchen wird hier geradeso verhindert, wie es geschieht, wenn ein Schutzkolloid die kolloide Zerteilung schwerlöslicher Stoffe aufrechterhält, und es entstehen Gebilde, in denen ein fester Stoff, oder ein fester Stoff zusammen mit Flüssigkeit, in ultramikroskopischer Feinheit in einem zweiten festen Stoff verteilt ist. Das Wesen derartiger Vorgänge ist in Gallerten von Kieselsäure oder Gelatine gut zu verfolgen, denn von dem festen Gel unterscheidet sich das gequollene ja nur dadurch, daß das Gelgerüst dem Druck der eindringenden Flüssigkeit nachgeben und ein größeres Volumen annehmen kann, und Fällungsreaktionen in diesen Medien führen vielfach zu sehr eigenartigen Erscheinungen.

2. Die rhythmische Fällung.

Bei der Bildung von Niederschlägen in Gelen oder Gallerten tritt häufig eine eigentümliche Schichtung der Ablagerung auf, die zuerst von Liesegang bei der Ausscheidung schwerlöslicher Silbersalze beobachtet und

seitdem als eine sehr verbreitete Erscheinung erkannt wurde.

Man kann das, worum es sich handelt, leicht vor Augen führen, wenn man einen Tropfen Silbernitratlösung auf ein vorher mit Ammoniumbichromat getränktes Gelatinegel bringt, das einfach dadurch erhalten wird, daß man in einer Schale eine mit dem Salz versetzte Gelatinelösung erstarren läßt. Die Silberlösung dringt in die Gelatine ein und trifft dort mit dem löslichen Chromat zusammen; das entstehende rotbraune Silberchromat bleibt in der kolloiden Substanz selbst in kolloider Zerteilung, scheidet sich aber nicht als gleichförmige Masse, sondern in konzentrischen, von niederschlagsfreien Zonen getrennten Ringen aus.

Diese „rhythmische" Fällung kommt nach Wilh. Ostwald dadurch zustande, daß beim allmählichen Vordringen des löslichen Silbersalzes in der chromathaltigen Gallerte zuerst eine Zone von übersättigter Silberchromatlösung entsteht, die bei einem gewissen Übersättigungsgrade plötzlich von selbst kristallisiert. Dadurch wird auch die darauffolgende Zone, in der die Übersättigung noch nicht so stark war, daß das Salz sich spontan hätte ausscheiden müssen, entleert; und das weiter diffundierende Silbersalz findet infolgedessen hier nicht mehr genügend Chromat, um eine zur Ausscheidung hinreichend übersättigte Lösung zu bilden. So bildet sich eine niederschlagsfreie Zone, und erst in einer darauffolgenden wird wieder die genügende Übersättigung an ausscheidbarem Silberchromat erreicht. Auf diese Weise können sich bei gleicher Diffusion nach allen Seiten zahlreiche Ringe aneinander lagern, und die Fähigkeit zur Bildung derartiger Schichtungen ist wegen der physikalischen Grundlage des Vorgangs eine allgemeine Eigentümlichkeit in Gallerten langsam sich ausscheidender schwerlöslicher Stoffe.

Man wird beim Anblick solcher Fällungen in Gelatine sehr eindringlich an die natürlichen Achate, die Bänderstrukturen goldführender Quarze und ähnliche Gebilde erinnert, und tatsächlich ist von jenen Beobachtungen überraschendes Licht über die bisher unverständliche Ursache zahlreicher Mineralbildungen gekommen. Auch in der Ontogenie der Pflanzen — z. B. für das Zustandekommen der Jahresringe im Holz —, auf zoologischem Gebiet für das Wachstum der Knochen, die Entstehung pathologischer Bildungen von der Art der Blasensteine und der Perlen spielen dieselben Vorgänge offenbar eine wichtige Rolle, der im einzelnen nachzugehen über den Rahmen dieser Darstellung hinausgreifen würde. Das Phänomen der rhythmischen Abscheidung besitzt für die Morphologie der natürlichen Bildungen hervorragende Bedeutung, und diese wird ihm auch verbleiben, wenn sich herausstellen sollte, daß es auf etwas anderer Grundlage zustande kommt, als hier angenommen wurde.

3. Einfluß kolloider Substanzen auf die Wachstumsform kristalloider Stoffe.

Noch in anderer Richtung kann sich in der Abscheidungsform eines Stoffes bemerklich machen, wenn er sich in einer Gallerte oder in einem Gel bildet,a nstatt in einem reinen Lösungsmittel.

Das Gelgerüst bringt die abgeschiedenen Teilchen in eine bestimmte Verteilung und Anordnung, da ja die Bildung nur in den Zwischenräumen der Gelteilchen erfolgen kann. Sind die Hohlräume ultramikroskopisch, so können auch die im Innern ausgeschiedenen Teilchen nur ultramikroskopisch sein; sie können aber als Kerne für eine weitere Ausscheidung in Betracht kommen und dadurch Erscheinungsformen von viel gröberer Körperlichkeit bestimmen.

Die für die erste Abscheidung innerhalb des Gels herbeigeführte Verteilungsart kann sich dadurch auf eine weitere Ausscheidung übertragen, daß die Teilchen an der Grenze als Keime für die übersättigte Lösung wirken, die sich außerhalb einer aus feinen primären Gelbestandteilen gebildeten Flocke, oder irgend einer zusammenhängenden Gelmasse befindet. So entstehen disperse Gebilde, auf die das Gel Einfluß gehabt hat, ohne sich doch in ihnen als wesentlicher Bestandteil vorzufinden.

Derartiges ist namentlich bei der Abscheidung von Metallzerteilungen auf Grenzflächen, sei es daß sie auf dem Wege chemischer Reduktion, sei es daß sie elektrolytisch geschah, in seinem Wesen und seiner Bedeutung erkannt worden.

Die Entstehung hochreflektierender Silberschichten auf Glasflächen, die der Herstellung von Spiegeln zugrunde liegt, wird bedingt und individuell beeinflußt durch kolloide Stoffe, die zuerst aus der Reaktionsflüssigkeit adsorbiert werden. Durch die gelartige Struktur, die sie als Adsorptionshaut gewinnen, dirigieren sie die Ablagerung der Silberteilchen und bestimmen damit die Struktur auch der dicker werdenden Haut. Bei der elektrolytischen Abscheidung werden besondere Formen und Strukturen der Metalle durch kolloide Überzüge auf der Kathode, die nur auf die allerersten Teile der Ausscheidung unmittelbar wirken können, hervorgerufen. Ja es ist möglich, das ursprüngliche Gel, nachdem es eine kurze Zeit lang seine Wirkung hat ausüben können, vollständig zu entfernen, und doch erfolgt die weitere Ausscheidung so, als wenn es noch vorhanden wäre; denn die beim Herauslösen in bestimmter Verteilung und vielleicht bestimmter Form hinterbliebenen Metallteilchen dienen als Ansatzpunkte für die Ablagerung und bringen diese so in eine bestimmte Struktur.

Unter diesen Gesichtspunkten sind auch die eigentüm-

lichen Wachstumsformen kristalliner Substanzen zu betrachten, die durch bestimmte Zusätze zu kristallabscheidenden Lösungen hervorgerufen werden.

Wie schon erwähnt wurde, veranlassen gewisse „Lösungsgenossen", daß die Kristallform einer Substanz gegenüber derjenigen, in der sie sich aus der reinen Lösung bildet, verändert wird. Die Änderung kann sich entweder nur auf die Kristalltracht beziehen, d. h. es können bestimmte, meist kompliziertere Flächenanordnungen entstehen, die alle auf das gleiche Achsensystem zurückführbar sind, oder es kann sogar der Übergang in eine andere Kristallklasse mit anderen Symmetrieverhältnissen eintreten, wie es beim kohlensauren Kalk beobachtet wird, der sich z. B. bei Gegenwart eines Magnesiumsalzes unter Bedingungen als Aragonit abscheidet, unter denen ohne diesen Lösungsgenossen Kalzit entsteht.

Besonders bemerkenswert ist nun, daß Stoffe, die einen Kristall zu färben vermögen, nicht nur abweichende Kristalltypen erzeugen, sondern auch besondere Aggregations- oder Wachstumsformen verursachen. Die Färbung von Kristallen kann eine nur oberflächliche sein oder als eine sogenannte „dilute" Färbung die ganze Masse gleichmäßig durchsetzen. Sie kommt dann sehr wahrscheinlich dadurch zustande, daß die Flächen des festen Körpers Farbstoff adsorbieren, die Adsorptionsschichten wieder von Kristallsubstanz überwachsen werden, und so der Farbstoff in den Kristall hineingearbeitet wird, ohne daß eine mehr als ultramikroskopische Inhomogenität entsteht.

Da sich aber gezeigt hat, daß nur kolloide Stoffe in nennenswerter Weise von kristallinen Grenzflächen adsorbiert werden, während umgekehrt kolloide Substanzen Kristalloide zu adsorbieren vermögen, müssen es auch die kolloiden Substanzen sein, die die eigentümlichen Wachstumsformen verursachen.

Die letzteren beruhen auf Strukturstörungen, die sich bei großen, individuellen Verschiedenheiten hauptsächlich in einer Zerfaserung des Kristalls zu feinen Haaren oder in einer Aufblätterung zu dünnen Lamellen äußern. Retgers nahm wahr, daß bei der Kristallisation von Kaliumsulfat, das sonst in kompakten Körnern auftritt, in farbstoffhaltigen Lösungen nadelförmige und faserige Gebilde entstanden, die deutlicher gefärbt waren als die Lösung selbst; wenn Kaliumsulfatkristalle von normalem Habitus in der gleichen Lösung erschienen, waren sie immer ungefärbt. Ein weiteres Beispiel lehrte Vater kennen, als er bei Gelegenheit sehr eingehender Untersuchungen über den Einfluß von Lösungsgenossen auf die Kristallisation des Kalziumkarbonats fand, daß Kalkspat durch Aufnahme dilut färbender Substanzen, die sich in Spuren der Bildungsflüssigkeit beigemischt haben, zu garbenförmigen Aggregaten aufgelockert wird, während er sich aus reinen Lösungen in einzelnen scharfbegrenzten Rhomboedern ausscheidet.

In der Tat ist gerade Kalziumkarbonat sehr empfindlich gegen die verschiedenartigsten Substanzen. Auch äußerst kleine Mengen einfacher anorganischer Salze haben einen sehr großen Einfluß auf die Aggregationsart; aber in allen Fällen, wo er sich hat beobachten lassen, war er bis jetzt mit dem Auftreten kolloider Substanzen in der Flüssigkeit in Zusammenhang zu bringen, sei es, daß die hydrolytische Spaltung die Bildung kolloider Hydroxyde verursacht, sei es, daß andere schwerlösliche Stoffe zunächst in kolloider Form erscheinen. Die zerfaserten Massen sitzen meist auf gut ausgebildeten Kristallen auf; es macht den Eindruck, als ob sie aus diesen herausgepreßt würden, und man wird bei ihrem Anblick ohne weiteres geneigt sein, den Mechanismus ihrer Entstehung darin zu sehen, daß die Kristallisation durch eine mehr oder minder löcherige oder netzartige Haut von

kolloider Substanz, die einen Kristall überzogen hat und die Anordnung der Keime bestimmt, dirigiert wird.

Faßt man den ganzen Charakter der Erscheinung ins Auge, so läßt sich sagen, daß durch stofflich verschiedene Substanzen ähnliche Wirkungen hervorgebracht werden; es ist aber nicht zu verkennen, daß in durchaus reproduzierbarer Weise von Substanz zu Substanz ausgesprochene Abwandlungen des gemeinsamen Typus auftreten, so daß hier ein wichtiger Faktor für die Entstehung individueller Formen bei anorganischen Gebilden berührt wird, der namentlich auch für die Mineralgenese in Erzlagerstätten usw. von ausschlaggebender Bedeutung sein muß.

Besonders beachtenswert ist dabei, daß sich mitunter sonst nicht faßbare Stoffmengen in deutlich ausgeprägten Körperformen ausgeschiedener fester Massen bemerkbar machen.

Oft, und zwar sowohl unter natürlichen als unter künstlich herbeigeführten Bedingungen, kann man beobachten, daß die Gelsubstanz, innerhalb deren sich ein zweiter fester Stoff feinzerteilt abgeschieden hat, nachträglich entfernt und die später entstandene Materie in dem ihr aufgezwungenen Verteilungszustande zurückgelassen wird.

Hierdurch erscheint diese selbst als ein eingetrocknetes Gel, — wenn man will, als eine Pseudomorphose nach einem Gel. Durch Imprägnation kolloiden Holzstoffes mit Kieselsäure, die nach Zerstörung des Holzes als Gel in einer ihr von jenem aufgedrängten Verteilung hinterbleibt, ist das verkieselte Holz, das mancherwärts gefunden wird, entstanden. Ein hübsches Beispiel bietet auch ein mineralisches Vorkommen von oxalsaurem Kalzium, das der Archäolog Thiersch zuerst in Gestalt rundlicher Flecke auf dem Marmor des Parthenon beobachtet und Liebig als „Thierschit“ beschrieben hat. Das Mineral stellt den Überrest einer Flechte dar und verdankt seine auffallende Erscheinungsform der ur-

sprünglichen Verteilung, in der es sich in der kolloiden Gewebesubstanz abgelagert hatte.

Man kann diese Produkte den durch Entfernung von chemisch gebundenen Bestandteilen aus festen Verbindungen entstandenen Strukturen an die Seite stellen, von denen früher die Rede war. Der Hinweis aber auf die besonderen natürlichen Bildungen lehrt, daß auch die hier meist nur andeutungsweise beschriebenen Erscheinungen und Vorgänge wichtige Elemente der Formbildung bei den Wachstumsprozessen in der unbelebten und belebten Natur darstellen.

Siebzehnte Vorlesung.

Disperse Systeme mit festem Medium.

1. Allgemeiner Charakter.

Mit der Betrachtung der eingetrockneten Gele und der Gebilde, die zu ihnen in Beziehung zu bringen sind, haben wir bereits das Gebiet der festen kolloiden Lösungen betreten. Die allgemeine Systematik der dispersen Systeme, an die wir uns bisher gehalten haben, sieht hier die Fälle vor, daß der zerteilte Stoff fest, flüssig oder gasförmig ist. Danach kann man ein trockenes festes Gel als ein System aus Gasförmigem und Festem, ein getränktes Kieselsäuregel als ein solches aus Flüssigem und Festem ansehen, da ja die von Luft oder Flüssigkeit zusammenhängend erfüllten Räume mitunter ultramikroskopisch klein und in einer festen Masse verteilt sind, und andere ähnliche Produkte müssen sogar in dieser Weise aufgefaßt werden.

Sieht man jedoch eine feste kolloide Lösung nur da, wo der feste Stoff in merklichem Überschuß vorhanden ist und dem betrachteten Objekt den allgemeinen Charakter gibt — wie man ja bei der flüssigen Lösung denjenigen Gemengteil für das Lösungsmittel nimmt, der

die Formart bestimmt —, so ist zunächst festzustellen, daß die Formart des zerteilten Stoffes für den Eindruck des Systems als Ganzes noch mehr als bei den Systemen mit flüssigem und gasförmigem Lösungsmittel zurücktritt.

Die Systeme selbst sind zahlreicher, als es von vornherein vielleicht den Anschein hat, besonders da auch hier der kontinuierliche Übergang zur molekularen Zerteilung in fester Lösung auf der einen, zu Adsorptionsverbindungen auf der andern Seite zu verfolgen ist.

Substanzen, die in dieser Hinsicht typisch sind, hat man z. B. in den sogenannten „Photohaloiden" vor sich.

Bekanntlich werden die schwerlöslichen weißen Halogenverbindungen des Silbers bei längerer Belichtung zunächst violett gefärbt und schließlich geschwärzt, indem sich gleichzeitig Chlor oder Brom gasförmig entwickelt. Solche durch Licht veränderte Halogensilberpräparate sind es, die Photohaloide genannt werden. Im Dunkeln wird das abgespaltene Halogen wieder aufgenommen, und die weiße Farbe kehrt zurück. Die Veränderung wird also zweifellos durch ausgeschiedenes Silber verursacht, aber es wird die Frage viel erörtert, ob sich dieses dabei mit unverändertem Halogensilber zu „Subhaloiden", denen die Färbung zukommt, verbindet, oder ob es nur in kolloider Zerteilung im festen Salz bleibt.

Die Natur dieser Produkte interessiert besonders deswegen, weil sie offenbar zu den Vorgängen in der photographischen Platte in Beziehung steht. Bekanntlich wird das Bromsilber einer Platte durch kurze Belichtung so verändert, daß es sich nachträglich beim Behandeln mit den reduzierenden Entwicklerflüssigkeiten schwärzt, obwohl vorher keinerlei Einwirkung sichtbar war. Die Substanz des latenten Bildes ist nun sicherlich als Vorstufe der „Photohaloide" zu betrachten, und es spricht vieles dafür, daß in diesen ausgeschiedenes Silber kolloid im Halogensilber zerteilt geblieben ist, weil das

selbst kolloide Salz die Vereinigung zu großen Teilchen verhindert, also gewissermaßen als Schutzkolloid wirkt. Das Ganze wäre somit ein festes Kolloid mit Halogensilber als Medium.

In wässeriger kolloider Lösung erhält man gefärbtes Halogensilber unter Bedingungen, die seine Bildung als Adsorption zwischen zwei kolloiden Substanzen betrachten lassen. Eine kolloide Lösung von Chlorsilber, die belichtet wird, und eine solche von Silber, die vorsichtig mit Chlor versetzt wird, nähern sich einander alsbald in ihrem Aussehen, und selbst durch Vermischen beider Kolloide, namentlich bei gleichzeitiger Ausscheidung, entstehen Produkte, die mit den Photohaloiden unverkennbar identisch sind.

Anderseits existiert tatsächlich ein farbiges Silbersubfluorid, das kristallisiert und nach der bestimmten Formel Ag_2Fl zusammengesetzt, also als chemische Verbindung anzusehen ist. Weiter ist sicher, daß Ag-Atome in wässeriger Lösung mit Silberionen zu komplexen Ionen nach dem Schema $Ag^{\cdot} + Ag \rightleftarrows (Ag_2)^{\cdot}$ zusammentreten können, und schließlich läßt sich nachweisen, daß metallisches Silber unter Umständen ebenso in festem Chlorsilber löslich ist wie frisch ausgeschiedene Kieselsäure in Wasser.

So bieten gerade die Photohaloide ein neues Beispiel für die nun wiederholt gemachte Erfahrung, daß die Grenzen zwischen chemisch definierter Verbindung, fester Lösung, Adsorptionsprodukt und kolloider Mischung ineinanderfließen können, ohne daß durchgreifende Eigenschaftsänderungen auftreten, und die Kolloide mit festem Lösungsmittel erscheinen in diesem Zusammenhang als unmittelbare Fortsetzung flüssiger kolloider Zerteilungen.

Darüber hinaus sind jedoch feste disperse Gebilde hier anzuschließen, bei denen ein Lösungsmittel überhaupt nicht mehr in die Erscheinung tritt, die aber in einem

festen Medium entstanden sind und nur als höchst konzentrierte Kolloide am Ende einer Reihe zweiphasiger Systeme von stetig sich verschiebender Zusammensetzung stehen. Zu solchen gehört z. B. der rote Phosphor, der sich in und auf Kosten von weißem bildet.

Andere disperse Stoffe in einem festen Medium sind als erstarrte flüssige Systeme anzusehen und je nach den Bedingungen, unter denen sie betrachtet werden, der einen oder anderen Klasse zuzuordnen; hierzu zählen die sogenannten Pyrosole und manche Gläser. Ebenso stehen noch andere zu den flüssigen Gallerten in Beziehung, z. B. gewisse Eintrocknungsrückstände von Solen mit Schutzkolloiden, die teilweise als feste disperse Gebilde von spezifischen Eigenschaften erscheinen. Gerade bei solchen ist — man braucht nur die goldhaltigen Gelatineblätter, die sich mit Wasser wieder zum Goldsol zerteilen lassen, ins Auge zu fassen — die Wirkung des festen Stoffes als Zerteilungsmittel besonders anschaulich: Ein zerteilter Stoff wird inmitten eines festen Körpers in einem Zustand erhalten, der dem der kolloiden Zerteilung in der Flüssigkeit entspricht, da er ja seiner Natur nach sonst nicht wieder in die Lösung übergehen könnte.

Die hier in Betracht zu ziehenden Systeme lassen sich hinsichtlich ihrer Bildungsweise, ihres Aussehens und Verhaltens und sonstiger Eigenschaften vorerst noch weniger gut unter allgemeine Regeln und Gesichtspunkte bringen, als dies bei den flüssigen und gasförmigen Kolloiden der Fall war. Das hängt wenigstens zu einem Teil mit ihrer Starrheit zusammen, der es zuzuschreiben ist, daß bei ihnen teils typische Eigentümlichkeiten jener, wie die Bewegung und elektrische Ladung der Teilchen fehlen, teils sie überhaupt der Untersuchung unzugänglicher sind, weil gerade die Methoden, die sich bei den eigentlichen kolloiden Lösungen als fruchtbar erwiesen

haben, an den festen Körpern versagen müssen. Eigentlich gestatten nur die optischen Methoden in ihre Natur einzudringen, die sich aber allerdings mit großem Erfolg haben anwenden lassen.

Angesichts dieser Verhältnisse empfiehlt es sich, nur einzelne charakteristische Zerteilungen in festen Stoffen zu betrachten.

2. Spezielle Systeme.

Die farbigen Gläser. Den eingetrockneten Gelatinemassen, die beim Erhitzen wieder flüssig werden, lassen sich dem Wesen nach manche gefärbte Glasflüsse an die Seite setzen, die feste kolloide Lösungen darstellen. Ihre mitunter leuchtenden Farben sind durch ultramikroskopische Diskontinuitäten hervorgebracht, die von feinen Metallteilchen oder sonstigen in der Glasmasse nicht löslichen, feinst zerteilten Stoffen herrühren, geradeso wie die farbigen Edelsteine Amethyst oder Saphir aus durchsichtigem Quarz bez. Aluminiumoxyd bestehen, die winzige Mengen feinst zerteilter Fremdstoffe einschließen.

Künstliche feste Kolloide dieser Art, die in der Technik der Glasmalerei, der Zierglasfabrikation, der Mosaikkunst u. a. eine Rolle spielen, werden vor allem in Gestalt von Kupfer- und Goldgläsern, in geringerem Umfange von Silbergläsern hergestellt.

Zu den ersteren gehören die als Kupferrubin, Hämatinon und Aventurin bekannten Glassorten, die gerade deswegen hier angeführt zu werden verdienen, weil sie lediglich verschiedene Zerteilungszustände desselben Metalls sind und die Analogie mit den kolloiden Metalllösungen besonders anschaulich hervortreten lassen. Sie werden erhalten, wenn Kupferoxyd in einer geschmolzenen Glasmasse reduziert wird; ihre Bildungsweise entspricht also einer der gewöhnlichsten Darstellungsmethoden der wässerigen kolloiden Metallösungen.

Das kupferhaltige Glas ist in der Hitze und in geschmolzenem Zustande meist farblos; beim nachträglichen Anwärmen ohne Schmelzung, dem „Anlassen", tritt jedoch eine Färbung hervor, denn erst diese Operation bewirkt, daß das Metall sich aus dem Glasfluß ausscheidet, in welchem es sich beim Schmelzen wieder löst. Das ausgeschiedene Kupfer findet sich im Rubinglas in submikroskopischer Zerteilung, der Hämatinon enthält mikroskopisch sichtbare, kristalline und metallglänzende Flitter, und der Aventurin weist Kristallbildungen von makroskopischen Dimensionen auf. Man hat hier also einen schrittweisen Übergang von amikroskopischer und vielleicht molekularer Zerteilung, die in dem ungefärbten Glasfluß vorliegt, über ultramikroskopische Dispersität bis hin zu groben, unmittelbar als solche erkennbaren Gefügen vor sich, wie er ganz den Abstufungen entspricht, die von den farblosen amikroskopischen Goldsolen zu den groben Goldsuspensionen führen.

Die Silber und Gold enthaltenden Gläser sind in der Hauptsache von der gleichen Art wie die genannten Kupfergläser. Namentlich leicht ist Glas durch Silber zu färben. Silberoxyd wird schon bei verhältnismäßig tiefer Temperatur aufgenommen, da es zunächst wohl chemisch gebunden werden kann; durch die Wärme wird es in Metall und Sauerstoff gespalten, und es entstehen gelbe bis braune und rotbraune Silberzerteilungen, die in der Farbe ganz den wässerigen Silbersolen gleichen. Im kleinsten Maßstabe lassen sich die wesentlichen Erscheinungen sehr instruktiv beobachten, wenn ein Tröpfchen von geschmolzenem Borax am Platindraht mit einer Spur Silberoxyd in der Flamme erhitzt wird, in der Art, wie man bei den analytischen Reaktionen in der „Perle" verfährt; es entsteht ein klarer Tropfen, der sich beim langsamen Erkalten unter Ausscheidung von metallischem Silber färbt und trübt, indem ein typisches Kolloid entsteht.

Besonders gut sind die Verhältnisse beim Goldrubinglas untersucht. Es wird erhalten, wenn geeignete Glassorten im Schmelzfluß mit geringen Mengen eines Goldpräparates versetzt werden. Bei schnellem Abkühlen entsteht eine farblose Masse, die eine molekulare Lösung oder amikroskopische Zerteilung elementaren Goldes im Glase darstellt. Wird langsam gekühlt oder die festgewordene Schmelze nachträglich „angelassen", so tritt eine ultramikroskopisch verfolgbare Abscheidung von Submikronen metallischen Goldes ein, wodurch das Glas „anläuft", d. h. rubinrot wie wässeriges Goldsol wird. Die Zahl der Teilchen in der Raumeinheit ist sehr groß, doch lassen sie sich leicht auszählen, da keine Molekularbewegung dabei stört, und infolge dieses Umstandes hat das Goldrubinglas seinerzeit eine wichtige Rolle bei der Ausbildung der ultramikroskopischen Methode gespielt.

Wenn das Glas längere Zeit auf hoher Temperatur bleibt, wird es blau im durchfallenden, braun im reflektierten Licht. Zugleich tritt Teilchenbewegung auf, und es setzt geradeso wie bei einer wässerigen kolloiden Lösung ein Verdichtungsprozeß ein, der schließlich zur Ausscheidung glänzender Goldflitter führt.

Metallnebel in geschmolzenen Salzen. Den farbigen Glasflüssen gleichen ihrer Natur nach die Kondensate von Metalldämpfen, die unter gewissen Bedingungen in der Schmelze mancher Salze erhalten werden. Sie sind zuerst von R. Lorenz näher charakterisiert worden, der sie als „Pyrosole" bezeichnete, und haben als gewöhnliche kolloide Lösungen von Metallen zu gelten, die sich von anderen nur durch die Verwendung eines erst bei höherer Temperatur flüssigen Lösungsmittels unterscheiden. Man erhält sie, wenn leichtflüssige Metalle unter eine Salzschmelze gebracht werden, und sie entstehen infolgedessen auch bei der Elektrolyse geschmolzener Salze solcher Metalle.

Die unmittelbar beobachtbaren Erscheinungen lassen keinen Zweifel an der Natur der Produkte.

Wird z. B. ein Stück Blei unter geschmolzenem Chlorblei erhitzt, so stößt es graue Schlieren und Wolken aus, die sich bei höherer Temperatur in der heißen Schmelzmasse vollständig auflösen, beim Abkühlen aber wieder auftreten. Die Nebel kommen offenbar dadurch zustande, daß der zuerst entstehende Metalldampf sich bei der Ausbreitung in der ein wenig kälteren Umgebung des erhitzten Metallstücks in der Schmelze auf dieselbe Art wie in einem Gas verdichtet. Je höher die Temperatur der Flüssigkeit wird, desto weniger leicht wird die Kondensation der Dämpfe zu größeren Nebelteilchen eintreten, und das Blei bleibt, wie das Gold im farblosen Goldglas, in amikroskopischer Zerteilung, wenn nicht gar in wirklicher molekularer Lösung in dem flüssigen Salz. Wie beim langsamen Erkalten des Goldglases die Rubinfärbung erscheint, die auf der Abscheidung ultramikroskopischer Teilchen beruht, treten im Blei bei Erniedrigung der Temperatur wieder die sichtbaren grauen Nebel hervor.

Die hohe Viskosität der geschmolzenen Glas- und Salzmassen bewirkt, daß trotz der höheren Temperatur keine Teilchenvereinigung stattfindet, wie sie auch schon die erste Zerteilung erleichtert. In der Schmelze verhält sich das Blei wie ein kolloides Metall in Wasser und wird wie ein solches durch Zusatz anderer Salze zur Ausscheidung gebracht. Ohne einen Zusatz wird das Metall beim vollständigen Erkalten der Schmelze in seinem Zustande nebelartiger Zerteilung erhalten, nur erstarren mit dem Medium auch die Nebeltröpfchen, und man erhält eine Salzmasse, die von Flittern festen Metalls durchsetzt ist, aber diese in so feiner Zerteilung enthält, daß sie scheinbar homogen ist.

Kolloide Gefügebestandteile in Metallegie-

rungen. In ein Gebiet viel höherer Temperatur, als gewöhnlich für Gläser und Pyrosole in Betracht kommt, führt das Verhalten von kohlenstoffhaltigem Eisen, das zugleich zeigt, wie verschiedenartige Formen die gleiche Erscheinung annehmen kann; denn auch bei dem Folgenden handelt es sich in der Hauptsache um nichts anderes als bei den eben erörterten Fällen.

Die Lösung von Kohlenstoff in geschmolzenem Eisen, die im wesentlichen das Roheisen, wie es aus dem Hochofen kommt, bildet, erstarrt unterhalb ca. 1100° zu einem Kristallgemisch, das aus verschiedenartigen Stoffen besteht. Eisen, Mischkristalle von Eisen und Kohlenstoff sowie Eisenkohlenstoffverbindungen sind in ihm enthalten, und es hat je nach den Bedingungen, unter denen die Erstarrung erfolgt, ein verschiedenartiges Gefüge. Die bei höheren Temperaturen ausgeschiedenen Gefügebestandteile verändern sich meist, wenn sie längere Zeit auf der höheren Temperatur bleiben; die ursprüngliche Struktur und die Stufen in der Veränderung können aber konserviert werden, wenn rasch abgekühlt wird und dadurch keine Zeit zu Zustandsänderungen bleibt, weil diese in der vollkommen starren Masse nicht mehr vor sich gehen können.

An dieser Stelle sollen nur die Erstarrungsprodukte kohlenstoffarmer Eisensorten mit weniger als 2 % Kohlenstoff, wie sie im abgeschreckten Stahl vorliegen, etwas genauer betrachtet werden.

Beim langsamen Abkühlen einer solchen Legierung scheiden sich zuerst Mischkristalle ab, die eine verdünnte feste Lösung von Eisenkarbid (Fe_3C), dem sogenannten „Zementit", in Eisen darstellen und den Namen „Martensit" führen; sie sind der Hauptbestandteil des gehärteten Stahls. Die feste Lösung entmischt sich beim weiteren Erkalten — geradeso wie sich ein warmes Wasser-Benzolgemisch beim Abkühlen in die beiden Be-

standteile trennt, die zunächst zu einer Emulsion ineinander verteilt bleiben —, da sie als solche unterhalb ca. 700° nicht beständig ist, und liefert ein Gemisch von Zementit und Eisenkriställchen, das „Perlit“ genannt wird. Dieses Gemisch zeigt auf hochpolierter Schlifffläche ein sehr charakteristisches Aussehen. Die beiden Bestandteile liegen, mikroskopisch gesehen, in dünnen Lamellen neben- und durcheinander, und mit bloßem Auge ist an ihnen ein perlmutterartiger Schimmer wahrnehmbar, der vollständig der „Pseudofluoreszenz“ kolloider Lösungen vergleichbar und ein Zeichen für die Heterogenität und Gefügenatur der scheinbar einheitlichen Masse ist.

Die Feinheit des Perlitgitters hängt von der Dauer der Erhitzung und Geschwindigkeit der Abkühlung ab; die Abstände der Lamellen werden um so größer gefunden, je länger die höhere Temperatur eingewirkt hat. Allmählich findet in der festen Masse eine durchgreifende Strukturänderung statt; die Zementitkriställchen lagern sich zu Haufen zusammen, während gleichzeitig Eisenkristalle wachsen, so daß die ursprünglich feine Mischung eine Trennung erfährt, — die allgemeine Zustandsänderung disperser Systeme, und im Grunde kein anderer Vorgang, als er in der Koagulation kolloider Lösungen oder der Sinterung feiner Metallzerteilungen sich abspielt.

In dem Verlauf des ganzen Entmischungsprozesses der festen Zementit-Eisenlösung, des Martensits, der schließlich zu dem mehr oder minder grobkörnigen mechanischen Gemenge des Perlits führt, lassen sich aber noch weitere Zwischenstufen teilweiser Entmischung festhalten, die recht eigentlich diese Erstarrungsvorgänge zu den kolloiden Erscheinungen in Beziehung setzen.

Bei kurzem „Anlassen“ von abgeschrecktem Stahl bildet sich ein ultramikroskopisches Gemenge von Eisen- und Zementitteilchen, das als „Troostit“ be-

sonders unterschieden wird und nach Entstehung und Natur dem angelassenen Goldglas vollkommen vergleichbar ist.

Der Troostit erfährt bei weiterem Erhitzen eine Vergröberung seiner zunächst noch ultramikroskopisch bleibenden Struktur und liefert damit eine weitere durch den besonderen Namen „Sorbit“ gekennzeichnete Art von Gefüge, bis das Entmischungsprodukt schließlich für das Mikroskop auflösbar wird und, je nach dem Stadium, lamellarer oder körniger Perlit entsteht.

Man hat also den Troostit als eine feste kolloide Zerteilung von Kohlenstoffeisen in Eisen zu betrachten, und diese Form des Systems Eisen-Kohlenstoff gewinnt noch eine besondere, praktische Bedeutung, denn der Troostit wird erzeugt, wenn es sich um die Herstellung von Stahl größerer Elastizität und Zähigkeit handelt, da gröbere Zerteilungsformen der Entwicklung dieser Eigenschaften nicht förderlich sind.

Der rote Phosphor. Dem Wesen nach sind mit dem Entstehungsprozeß kolloider bis kristalliner Metallgefüge, die eben in einem besonderen Beispiel beschrieben wurden, gewisse Vorgänge identisch, die in der Umwandlung von weißem in roten Phosphor einen typischen Repräsentanten haben; nur handelt es sich im ersten Fall um die physikalische Entmischung einer festen Lösung, im letzteren um den Übergang einer festen Modifikation in eine chemisch verschiedene zweite Form.

Bekanntlich entsteht der rote Phosphor unter verschiedenartigen Bedingungen aus dem weißen im Sinne einer monotropen Umwandlung: geschmolzener weißer Phosphor geht bei höheren Temperaturen in ihn über; er scheidet sich aus den Lösungen des weißen in Schwefelkohlenstoff, Phosphorbromid usw. beim Erwärmen oder Stehen am Licht ab und kann durch plötzliche Abkühlung des hocherhitzten Phosphordampfes oder bei gewöhnlicher

Temperatur aus dem Gaszustand unter der Einwirkung eines elektrischen Glimmstroms erhalten werden.

Auch der feste weiße Phosphor wandelt sich unter der Wirkung von Licht in festen roten um, und dieser Prozeß läßt sich, wie zuerst Siedentopf gezeigt hat, unter dem Ultramikroskop beobachten, wenn dessen Lichtquelle zugleich den chemischen Vorgang auslöst. Dabei sieht man, daß das Umwandlungsprodukt in der festen Masse zuerst in kolloider Zerteilung auftritt. Es erscheinen einzelne, voneinander getrennte Zentren der Bildung von rotem Phosphor, die zuerst rundlich und weiß sind, rasch heranwachsen und sich dabei nach drei oder mehr Seiten geradlinig oder schwach gekrümmt verlängern; erst dann laufen sie mit roter Farbe an, vergrößern sich noch weiter und erfüllen das Gesichtsfeld mit einem Geflecht roter Maschen, während das Feld, das von den Maschen umschlossen wird, dunkel bleibt.

Wenn eine weniger intensive Bestrahlung und größere Mengen festen weißen Phosphors, als sie für eine ultramikroskopische Beobachtung nötig sind, zur Anwendung kommen, verläuft die Umwandlung langsamer und wird je nach ihrer Geschwindigkeit, je nachdem wie weit sie fortgeschritten ist, zu Produkten von wechselndem Aussehen und verschiedener Beschaffenheit führen können, wobei die Unterschiede hauptsächlich in der Zerteilungsart und der Teilchengröße liegen. Da der rote Phosphor gegenüber dem weißen die größere Dichte hat, wird schließlich, wenn die chemische Umwandlung beendet ist, das neu gebildete Produkt nach der ganzen Art seiner Entstehung im wesentlichen auf den Raum der ursprünglichen Masse verteilt sein, ohne ihn doch gänzlich auszufüllen. Es befindet sich daher in einem Zerteilungszustande, der etwa dem eines aus einer festen Verbindung durch Entfernung löslicher oder gasförmiger Bestandteile abgeschiedenen festen Stoffes entspricht, und ist in ihm am

ehesten einem trockenen festen Gel zu vergleichen. Das gleiche gilt mutatis mutandis für die Bildung in der Schmelze, und mit dieser Auffassung stimmt auch überein, daß bei der Umwandlung von Phosphordampf im Glimmstrom roter Phosphor sich in Form durchsichtiger, zusammenhängender und scheinbar homogener Schichten niederschlägt, die aus ultramikroskopischen Teilchen bestehen und, ohne ihre scheinbare Homogenität aufzugeben, einen verschiedenen Grad von Dispersität annehmen, je nachdem sie sich im Vakuum oder bei Anwesenheit selbst sehr kleiner Mengen indifferenter Gase bilden.

Als eine natürliche Folge der dispersen Beschaffenheit muß dann erscheinen, daß, wie es der Erfahrung bei der Umwandlung in flüssiger Phase entspricht, mehr oder minder große Mengen weißen Phosphors in dem Umwandlungsprodukt unentfernbar festgehalten werden, da je nach der Feinheit der Struktur Grenzflächenadsorption und „homogene" Durchmischung Platz greifen müssen. Der zerteilte rote Phosphor aber unterliegt den allgemeinen Einflüssen, die bei feinzerteilten festen Stoffen zu Zustandsänderungen führen und unter Umständen im Augenblick seiner Bildung zu wirken beginnen. Aus der verschiedenen Intensität und Dauer ihrer Wirkung resultieren Produkte von ungleicher Beschaffenheit. Auf diese Weise ist es zu erklären, daß der rote Phosphor in recht verschiedenen Erscheinungsformen auftreten kann, die sich schon in der Farbe, aber auch im Verhalten beträchtlich unterscheiden, dennoch aber nur als verschiedene Zerteilungsarten desselben Stoffes betrachtet werden müssen.

Gefärbtes Steinsalz. Die Chloride des Kaliums und Natriums finden sich als Sylvin und Steinsalz in der Natur häufig prächtig blau, violett, rötlich usw. gefärbt, und die gleichen Färbungen können künstlich hervorge-

bracht werden, wenn die farblosen Kristalle den Dämpfen von Alkalimetallen ausgesetzt oder auch mit Strahlungen verschiedenster Art behandelt werden.

Gerade die letztgenannte Methode ihrer Erzeugung gibt einen Fingerzeig, wie man diese Varietäten aufzufassen hat. Kathoden- und Röntgenstrahlen und andere, die sich ihrem Wesen nach den einen oder anderen als Ätherschwingungen oder materielle Strahlungen anschließen, üben ganz allgemein eine zersetzende Wirkung auf chemische Verbindungen aus. Daraus muß man schließen, daß dies auch bei den Chloriden der Alkalimetalle geschieht, und die blaue Färbung durch ausgeschiedenes Natrium verursacht wird. Die blauen Salze kommen danach ohne weiteres in Parallele zu den durch Licht veränderten Silberhalogenverbindungen, und wie für diese, sind auch für sie zwei Ansichten viel gegeneinander ausgesprochen worden, indem die einen meinen, daß die Färbungen auf chemisch definierte Subchloride zurückgehen, die anderen, daß sie durch feinzerteiltes Metall entstehen. Tatsächlich lassen sich in der Reihe der Halogenverbindungen der Erdalkalimetalle Kalzium und Barium nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzte Subhalogenide herstellen, denen eine analoge Färbung zukommt. Anderseits aber ist im Ultramikroskop festgestellt worden, daß das gefärbte Steinsalz und die analogen Substanzen Amikronen und Submikronen, und zwar sehr wahrscheinlich Natriumkriställchen in feinster Zerteilung enthalten, so daß man sie als feste kolloide Metallösungen zu betrachten und den von Svedberg durch elektrische Zerstäubung hergestellten kolloiden Zerteilungen der Alkalimetalle in Äther, denen sie ja auch in der Farbe gleichen, an die Seite zu stellen hat.

Bei dieser Auffassung sind die Bildungen einmal von Interesse, weil sich an ihnen Eigenschaften feinzerteilter Metalle ungestört durch spontane chemische und physi-

kalische Veränderlichkeit studieren lassen, und weiter, weil das feste Lösungsmittel im vorliegenden Falle eine kristallisierte Substanz ist.

Die Natriumteilchen verhalten sich in einer solchen durchaus analog den Teilchen im Rubinglas:

Beim Erhitzen tritt nahe der Siedetemperatur des Natriums eine Farbenänderung von derselben Art ein, wie sie dünne, durchsichtige Häute von Natriummetall im Vakuum bei höherer Temperatur erleiden. Wenn der Siedepunkt des Natriums erreicht ist, entfärben sich die Kristalle, was wohl auf eine Verdampfung der Submikronen zurückzuführen ist. Auch durch Druck können die Ultramikronen ihre Farbe verändern, und es ergeben sich hieraus gewisse Anhaltspunkte für ihre Form und Zerteilungsart; die Teilchen erscheinen rot oder blau, je nachdem die Schwingungsrichtung des Lichtes parallel oder senkrecht zur Druckrichtung ist, d. h. es tritt durch Druck Dichroismus auf, der durch eine Änderung der Gestalt oder Orientierung einzelner Submikronen verursacht sein muß, und erklärlich wird, wenn abgeplattete Teilchen sich so einstellen, daß ihre größte Fläche senkrecht zur Richtung des Druckes kommt.

Mit diesen Einzeldingen, die scheinbar sehr verschieden, in Wirklichkeit nahe verwandt sind, indem sie sich gegenseitig zu einem ersten Bilde von der Eigenart fester disperser Systeme ergänzen, sei die Reihe der von uns betrachteten Erscheinungen beschlossen.

Schluß.

Überfliegen wir am Schlusse des Weges durch die wechselnden Zustände der Materie rückschauend das durchwanderte Gebiet, so treten aus dem ganzen Bilde noch einmal die Leitlinien hervor.

Die Art, wie die Materie im Raum verteilt und gegen ihre Umgebung abgegrenzt ist, wird zum Merkmal ihrer vom Zufall und der Willkür äußerer Formgebung ebenso wie von ihrer besonderen Natur weitgehend unabhängigen Erscheinungsform. Um Raumerfüllung und -umgrenzung, um Zerteilungsart und Oberflächenentwicklung gruppieren sich umfassende Eigenschaftskomplexe; durch sie hebt sich aus dem Wirrsal der unmittelbaren stofflichen Erscheinungen eine Anzahl von „Urformen" heraus, die sich mit Hilfe physikalisch-chemischer Begriffe und Erkenntnisse beschreiben lassen und die Grundlage für die Gestaltung des Stoffes in den natürlichen Bildungen abgeben.

Der Stoff erfüllt als flüssiger oder fester Körper unter der Wirkung seiner inneren Kräfte ein eigenes Volumen; er ist in einem einzelnen Kristall nach bestimmten Richtungen angeordnet und durch ebene Flächen von bestimmter Form und Lage umschlossen oder im kristallinen Gefüge zu spezifischen Aggregationsformen zusammengefaßt; er formt sich als Flüssigkeit, äußeren Einwirkungen entzogen, durch die Kräfte seiner Grenzfläche zur Kugel oder bildet unter dem Einfluß der Schwere und der Kapillarität fester Grenzwände ebene oder gekrümmte Oberflächen; er verliert schließlich als Gas oder gelöst durch sein Diffusionsvermögen mit dem eigenen Volumen auch die eigene Abgrenzung gegen die Umgebung und damit die eigene Form.

Anderseits treffen wir feste oder flüssige Stoffe mit allen Graden und Arten der Dispersität in Einzelteile aufgelöst an.

Die Teilchen selbst sind verbindungslos zum losen, fließenden Pulver aufgehäuft; sie hängen sich mit oder ohne Bindemittel in dünnen Häuten oder breiigen Gallerten aneinander; sie sind zu scheinbar kompakten Massen zusammengefügt oder zu lockeren Strukturen und Wachstumsformen angeordnet. Die eigenartigsten Gebilde aber entstehen in Gestalt der eigentlichen Kolloide, wenn die zerteilte Masse sich in einem zweiten Stoff befindet, wobei von den drei Möglichkeiten, daß das Medium fest, flüssig oder gasförmig sein kann, die Zerteilung in der Flüssigkeit die mannigfaltigsten Erscheinungen liefert und wegen ihrer Beziehungen zu der Formart natürlicher Produkte das größte Interesse beansprucht.

Die Eigenart des Kolloidzustandes trat zutage, als wir verfolgten, wie die Materie sich aus der höchsten Zerteilung als Gas und in der Lösung stufenweise und allmählich zu dispersen Formen verdichtet, und wir deren Eigenschaften mit denjenigen verglichen, die den Stoff einerseits nach vollständiger Aufteilung zu Molekülen, anderseits im Zustand größter Verdichtung kennzeichnen. Zahlreiche Einzeltatsachen, denen wir so begegneten, führten uns vor Augen, wie sich mit dem Zerteilungsgrade und der Form und Ausdehnung ihrer Grenzflächen das Verhalten der Stoffe von Grund aus ändert; mehr noch mußten zur Seite liegen bleiben, aber Verfahren und Ausbeute geben doch ein einigermaßen getreues Abbild der Kolloidforschung, wie sie heute möglich ist und gehandhabt wird, und der allgemeinen Ergebnisse, die sie gezeitigt hat.

Vielleicht drängt ein gewisser Erfolg des Versuches, die Erscheinungen zu ordnen, im allgemeinen Eindruck die Tatsache zurück, daß ein ungeheures Material kolloider Erscheinungen noch unbewältigt aufgehäuft liegt und daß der Gewinn an theoretischer Erkenntnis noch recht bescheiden ist. Wenn wir dort stehen, wo die Bohrmaschinen

nach wohlangelegtem Plane arbeiten, wenn wir die Massen losen Gesteins gefördert und geordnet abgeführt sehen, vergessen wir leicht, was alles noch unbezwungen in der Tiefe liegt, und daß wir besten Falles eben doch nur einen engen Weg durch das Gebirge treiben. Während die homogenen Zustände von einfachen Gesetzmäßigkeiten beherrscht werden, während viele ihrer kennzeichnendsten Eigenschaften und gegenseitigen Beziehungen exakt meßbar und darstellbar sind und eine anschauliche, universale Theorie einen großen Teil der Erscheinungen zusammenfaßt, müssen wir uns für die disperse Materie allzuoft mit qualitativer Beschreibung und mit Regeln begnügen. Gelegentlich taucht eine Ahnung oder wohl gar Gewißheit von Zusammenhängen zwischen verschiedenartigen Wirkungen auf; an einigen Stellen läßt sich das Verhalten wenigstens bestimmten Gesetzen unterordnen, aber nur an ganz wenigen bringt die theoretische Behandlung Licht über die Erscheinungen, wie dort, wo es sich um die Teilchenbewegung in gasförmigen und flüssigen Medien handelt, die sich an die kinetische Theorie der Moleküle hat anschließen lassen. —

Sucht man nun sich Rechenschaft zu geben, was die Beschäftigung mit der Materie im Kolloidzustand bei diesem Stande der Dinge für die Naturauffassung und -erkenntnis im allgemeinen geleistet hat, so wird man davon ausgehen dürfen, daß in der Hauptsache zweierlei Bestrebungen in den Kolloiden ein dankbares Objekt der Betätigung gefunden haben.

In der Gesamtheit derer, die sich der Erforschung der Stoffe widmen, lassen sich leicht zwei wesentlich verschiedene Geistesrichtungen unterscheiden. Während das Interesse der einen von den unmittelbaren Erscheinungen ausgeht und auf sie gerichtet bleibt, leitet die anderen der Gedanke an den inneren Aufbau der Materie und ihrer einzelnen Arten. Auf beiden Seiten locken die Kolloide

als Urwaldland, das seinen Eroberern neue Wunder, neuen Reichtum und die Genugtuung neuer Entdeckungen verspricht.

Von den Kolloiden aus tut sich der Zugang zu stofflichen Erscheinungen auf, die vielfach als zu unbedeutend vernachlässigt oder als zu verwickelt gemieden wurden. Die Einsicht in die materielle Eigenart organismischer Produkte hat das Verständnis des kolloiden Zustands zur Voraussetzung. Wo ungewohnte Beschaffenheit und vom Bekannten abweichendes Verhalten des Stoffes chemische Besonderheiten vermuten ließ, sehen wir heute, daß die Erscheinungen vielfach nur hervorgerufen sind durch die allgemeinen Verhältnisse der kolloiden Zerteilungsart, und in rätselhaften natürlichen Bildungen erkennt man jetzt die Spuren von Wirkungen, die als notwendige Folge des zerteilten Zustandes unter den sonst gegebenen Bedingungen auftreten müssen.

Die Aufklärung natürlicher Erscheinungsformen im einzelnen gehört nicht eigentlich mehr zur Lehre vom kolloiden Zustand, ebensowenig wie etwa geologische Fragen ein Gegenstand der Physik sind, obwohl bestimmte und oft genau erfaßbare physikalische Kräfte die Entstehung der Erdschichten und Gesteinsformen bedingen. Aber Aufgabe der Kolloidforschung ist es, durch die Aufdeckung der Grundphänomene des kolloiden Zustandes die Fuß- und Angriffspunkte für die Bearbeitung morphologischer Gegenstände zu schaffen.

Unmittelbarer tritt die Morphologie natürlicher Bildungen in den Kreis physikalisch-chemischer Betrachtbarkeit mit der Tatsache, daß häufig bestimmte Reaktionen einen Stoff in einer Form hervorbringen, die ihm anders als durch Wahl eben dieses Bildungsvorgangs nicht erteilt werden kann. Die oft sehr ungewöhnliche Erscheinungsform und die scheinbare Einfachheit der chemischen Verhältnisse erwecken in solchen Fällen wohl den An-

schein, daß der besonderen Form auch eine chemische Eigenart zugrunde liegt, während jene doch nur darauf beruht, daß durch die eine Reaktion mit ihren Voraussetzungen, Bedingungen, Begleitumständen eine Anzahl der Faktoren, die wir als formbestimmend kennen gelernt haben, in geeigneter Abstimmung zu der spezifischen Wirkung zusammengefaßt werden.

Derartige Bildungsformen sind zwar oft genug in der technischen Detailarbeit, wo es sich um die Hervorbringung von Stoffen in gerade gewünschter Beschaffenheit handelt, und auch als Abbilder und Vereinfachungen natürlicher Bildungsprozesse von hervorragendem Interesse; sie fallen aber als solche nicht unter die Gegenstände dieser Vorlesungen, und nur soweit an einzelnen von ihnen allgemeine kolloide Erscheinungen ersichtlich sind, wurden sie hier herangezogen. Es ist aber kein Zweifel, daß gerade durch sie das Gebiet der materiellen Erscheinungsformen im physikalisch-chemischen Sinne außerordentlich erweitert und der chemischen Forschung, soweit sie in erster Linie auf das Phänomen ausgeht, neues reiches Material zugeführt wird.

Neben den neuen Möglichkeiten, in sichtbare Äußerungen der Wandlungsfähigkeit des Stoffes, trotz ihrer oft großen Kompliziertheit ordnend einzudringen, bieten die Kolloide für die Fragen nach der wahren Struktur der Materie ein verlockendes und fruchtbares Arbeitsfeld.

Die Anschauungen von der Konstitution der Materie sind von der atomistischen Auffassung beherrscht, seit überhaupt Menschen über den Aufbau der materiellen Welt aus letzten Elementen nachdenken. Wohl wissen wir, daß die Wissenschaft erst durch Dalton von den Atomen Besitz ergriffen hat; dennoch führt ein einziger langer Faden durch die Jahrtausende zurück bis zu den Anfängen philosophischen Denkens, als Demokrit zuerst erklärte, daß nichts existiere als die Atome und der

leere Raum. Dieser Faden ist das Bedürfnis, auch in dem der unmittelbaren Beobachtung Unzugänglichen eine Orientierung durch sinnliche Anschauung zu suchen. So elementar drängt dieses Bedürfnis zu immer neuen Formen atomistischer Vorstellungen, daß der Geschichtschreiber des Materialismus, F. A. Lange, die Frage aufwerfen konnte, ob nicht die Notwendigkeit einer atomistischen Anschauungsweise aus den Prinzipien der Kantschen Erkenntnistheorie herzuleiten, ob sie nicht ein Reflex unserer Organisation, und die Auflösung in isolierte Massenteilchen daher nicht eine notwendige physikalische Vorstellung sei, deren Gültigkeit sich auf die gesamte Welt der Erscheinungen erstrecken müßte.

Jedenfalls hat die Anschaulichkeit der Atomistik als Hilfsmittel zur Herstellung kausaler Zusammenhänge zu den bedeutendsten Fortschritten in der Erkenntnis von der Beschaffenheit der Stoffe geführt, ohne daß wir freilich glaubten, in den Atomen mehr als Symbole sehen zu dürfen, und wähnen konnten, mit der Durchführbarkeit der Betrachtungsweise etwas über die tatsächliche Konstitution der Materie erfahren zu haben.

Vielleicht ist zeitweise das Vorläufige, das in der Benutzung der atomistischen Anschauung liegt, allzusehr betont, ist sie selbst als „Krücke" für den Forscher allzu geringschätzig behandelt worden, indem sie von manchen sogar für entbehrlich gehalten wurde. Demgegenüber ist in unseren Tagen, nach einem feinen Wort Svedbergs, eine wahre Renaissance der Atomistik eingetreten. Die Atome Daltons und die Moleküle Avogadros werden in ihrer realen Existenz aufgezeigt. Die letzten Massenteilchen der Chemie werden durch das Studium der radioaktiven Prozesse in weitere diskrete Bestandteile zerlegt. Selbst die Energie wirkt nicht mehr als das Kontinuierliche, als das wir sie anzusehen gewohnt waren, sondern mit einer gewissen Sprunghaftigkeit; denn sie wird bei

der Zersplitterung, die sie erleidet, wenn die Bewegung großer Massen auf immer kleinere Massenteilchen und die materiellen Moleküle übergeleitet wird, in letzten endlichen und nicht mehr teilbaren Quanten zusammengehalten. Von dieser Welle wird auch die Kolloidforschung getragen, und umgekehrt bekommt das Vertrauen zu der Realität des atomistischen Aufbaus der Welt nicht zum mindesten durch das Studium der Kolloide eine feste Stütze. Hier wird die Diskontinuität scheinbar homogener Gebilde durch die unmittelbar beobachtbaren optischen Inhomogenitäten überzeugend dargetan, und es wird in der Teilchenbewegung sinnlich wahrgenommen, was die Theorie der Molekularbewegung längst der Vorstellung eingepflanzt hatte. Wir erleben daher eine Renaissance auch in dem Sinne, daß mit dem Nachweis der wirklichen Existenz der Moleküle eine Geistesbefreiung für alle die eintritt, die sich zur Ordnung ihrer Begriffe und zur Orientierung in den Erscheinungen in dem Bedürfnis nach atomistischen Vorstellungen gebunden fühlten. Indem die „Spiele der Einbildungskraft", die ein beobachtender Forscher wie Schönbein in den Molekülen sah und die er nur für bestimmt hielt, den Verstand zu täuschen, Wirklichkeiten werden, wird der Boden sicherer, von dem aus man nach höheren Zielen greifen kann. Am Wachsen der Erkenntnis von der wahren Natur der Materie und ihrer Erscheinungsformen aber wird auch in Zukunft die Erforschung des Kolloidzustandes wesentlichen Anteil haben.

Anhang.

Wegweiser zur Literatur der Kolloidchemie.

Die folgenden Angaben bezwecken keinen ausführlichen Literaturnachweis über die in den vorstehenden Vorlesungen behandelten Dinge, vielmehr werden nur einige Hilfsmittel namhaft gemacht, aus denen nach der Erfahrung des Verfassers diejenigen mit Vorliebe und Vorteil sich Rats erholen, die sich über die Eigenart des kolloiden Zustandes erstmalig unterrichten oder in selbständiger Fortarbeit mit ihm beschäftigen wollen.

Der Auswahl haften daher Zufälligkeit und Beschränkung etwa eines häuslichen Bücherschrankes an: es fehlen wohl einzelne Werke, die dieser oder jener für besonders wichtig und schätzenswert hält, aber man findet auf jeden Fall solche, mit deren Hilfe man zu den eigentlichen Quellen vordringen mag, und keinesfalls bedeutet es eine Kritik, wenn ein bestimmtes Buch nicht angetroffen wird.

Hand- und Lehrbücher. Die grundlegenden physikalisch-chemischen Tatsachen und die allgemeine Betrachtungsweise werden durch Werke wie Nernsts Theoretische Chemie, Wilh. Ostwalds Grundriß der allgemeinen Chemie, van t' Hoffs Vorlesungen über theoretische Chemie vermittelt.

In das speziellere Gebiet der eigentlichen Kolloidchemie führen ein: H. Freundlich, Kapillarchemie. Eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete (Leipzig 1909); Wolfgang Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie (Dresden 1909. Von einer zweiten, wesentlich erweiterten Auflage ist bisher nur der erste Band erschienen); R. Zsigmondy, Kolloidchemie (Leipzig 1912).

Ältere, aber noch sehr lesbare und lehrreiche Monographien sind: G. Bredig, Anorganische Fermente (Leipzig 1901); A. Lottermoser, Anorganische Kolloide (Stuttgart 1901); A. Müller, Allgemeine Chemie der Kolloide (Leipzig 1907); im Handbuch der angewandten physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Bredig. Eine „Bibliographie der Kolloide“, die die hauptsächlichste Literatur bis 1903 umfaßt, hat A. Müller gegeben (Hamburg-Leipzig 1904).

Viele Spezialwerke über kolloidchemische Einzelgegenstände und -fragen sowohl wissenschaftlicher wie technischer Richtung sind im Verlag von Theodor Steinkopf-Dresden erschienen. Unter ihnen sei besonders das Werk von The Svedberg, „Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen an-

organischer Stoffe" (1910) hervorgehoben, das sämtliche beschriebene Darstellungsverfahren vollständig und übersichtlich behandelt.

Über disperse Systeme mit gasförmigem Medium wird man manches an der Hand von J. J. Thomson, Elektrizitätsdurchgang in Gasen, deutsch von E. Marx (Leipzig 1906), weiter verfolgen können; über feste disperse Gebilde findet man Material in den Lehrbüchern der Metallographie oder der Mineralogie, von denen einerseits Goerens' Einführung in die Metallographie (2. Auflage, Halle 1916), Tammanns Lehrbuch der Metallographie (Leipzig 1914) und seine Monographie „Kristallisieren und Schmelzen" (Leipzig 1903), anderseits Doelters Handbuch der Mineralchemie (Dresden) und seine Schrift „Das Radium und die Farben" genannt sein mögen.

Periodische Literatur. Zahlreiche Abhandlungen über in engerem oder weiterem Sinne kolloidchemische Gegenstände sind in allen wichtigen Zeitschriften sowohl der allgemeinen Chemie wie ihrer besonderen Forschungs- und Anwendungsbereiche, einschließlich Physik, Physiologie, Mineralogie u. a. anzutreffen. Es entspricht dies der Tatsache, daß auf den verschiedenartigsten Gebieten Fragen ausgelöst werden, die nur unter Berücksichtigung der Eigenart der dispersen Zustände zu beantworten sind, während diese selbst der manigfaltigsten Betrachtungs- und Behandlungsweise Raum geben. Dadurch fließt der Kolloidchemie, wenn man sie als etwas für sich Bestehendes betrachten will, ein reichhaltiges Material zu, obwohl sie selbst dabei etwas vom dispersen Charakter annimmt. Ein genereller Hinweis auf bestimmte Zeitschriften ist danach kaum möglich und am Platze.

Um zwischen den weitverstreuten Arbeitsfeldern einen Zusammenhang herzustellen und um den literarischen Niederschlag der Beschäftigung mit den Kolloiden zu zentralisieren, ist die „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide" („Kolloidzeitschrift"), herausgegeben von Wo. Ostwald (bisher 20 Bände), geschaffen worden. Diese bringt außer Originalarbeiten in einem gut organisierten referierenden Teil alles, was sich zu den Kolloiden in irgend einer Weise in Beziehung setzen läßt, so daß sie sich zu einer wertvollen wissenschaftlichen und technischen Rundschau über das Gesamtgebiet entwickelt hat.

Als Ergänzung dazu erscheinen im gleichen Verlage (Steinkopf) „Kolloidchemische Beihefte", die umfangreichere Originalabhandlungen und Monographien zur reinen und angewandten Kolloidchemie bieten.

NAMENSVERZEICHNIS

Arrhenius 80
Avogadro 63

Baer, von 11
Bechhold 216
Bemmelen, van 301. 305. 306
Berthelot 44
Biltz, W. 267
Bodländer 258
Boerhave 12
Boyle 59
Bredig 179. 213. 253. 347
Brown 129
Burton 253. 261
Bütschli 301

Cassius 282
Chatelier, Le 46
Clarke, F. W. 4
Coehn 244
Cotton 253
Coudres, Des 248
Coulomb 141

Daguerre 83
Dalton 55. 344
Demokrit 344
Doelter 348
Duclaux 216
Dupré 94

Ehrenhaft 129
Einstein 132. 236
Exner 192

Faraday 86. 254
Fischer, E. 250
Fischer, M. H. 312
Fourier 233
Freundlich 111. 259. 269

Galecki, von 253
Gay-Lussac 60
Gibbs, W. 97
Goerens 348
Goppelsroeder 316
Graham, Th. 154. 176. 188. 194. 198. 205. 217. 231. 296

Hardy 260
Henri 44
Helmholtz 239
Helmholtz, R. von 120
Hoff, van t' 46. 65. 76. 347
Hofmeister 274. 311
Holtz 255

Kossonogow 294

Lange, F. A. 345
Laplace 134
Lea, Carey 187. 281
Liebig 190
Liesegang 318
Lindemann, Ferd. 226
Lobry de Bruyn 215
Lorenz, R. 331
Lottermoser 264. 347

Mariotte 59
Maupertuis 46
Maxwell 94
Mecklenburg 303
Mie 219
Mouton 253
Müller, A. 347

Naegeli 313
Nernst 313

Odén 303
Ostwald, Wilh. 319. 347
Ostwald, Wo. 92. 347. 348

Paal 187
Perrin 134. 192. 237. 241
Plateau 94

Quincke 240. 242. 253. 301

Rayleigh 86. 101. 203
Retgers 323
Reuß 240. 242
Richarz 120
Richter, B. I. 10

Schulze 258. 270
Siedentopf 87. 346
Spring 210
Steinkopf 347
Steubing 219
Stokes 125. 136. 214 bis 254
Svedberg 135. 186. 221. 253. 338. 345. 347
Szilard 279

Tammann 348
Thomson J. J. 118. 348
Thomson, W. 96
Tyndall 86. 121. 208

Vater 323

Waals, van der 68
Wiedemann, G. 240
Wilson, C. T. R. 118
Wollaston 84

Zsigmondy 85. 87. 284. 302. 304. 347

SACHVERZEICHNIS

Abscheidung fester Stoffe in Gelen 315
Absoluter Nullpunkt 26
Additive Eigenschaften 28
Adsorption 97. 107
— aus Lösungen 113
— und chem. Vorgänge 111
— und Kolloidfällung 269
Adsorptionsgesetz 109
Adsorptionsverbindungen 270
Adsorptionswirkung, von Holzkohle 108. 112
Aggregate, kristalline 18
Aggregatzustände 6
Aggregatzustand, „fest-weicher" 11
Allotropie 41
„Allotropes" Silber 187. 281
Alkalimetalle, kolloide Zerteilungen 180
Altern, fester Körper 105
— von Oberflächen 98
Amikronen 88
Amorphe Körper 22. 33
Anätzung 277
Anisotrope Stoffe 16
Arsensulfisol 173
Atome 56
Atomtheorie 56
Auflösung 41
Auflösung und Quellung 314
Ausflockung 288
Ausscheidung 41
Aventurin 330

Benetzbarkeit 113
Benetzungswärme 310
Beugungserscheinungen an Teilchen 87
Beugungserscheinungen in Nebeln 123
Beweglichkeit kolloider Teilchen 253
Bier 102
Bildungsformen 102 bis 149
Boyle-Mariottesches Gesetz 59
Bromsilberplatten, Reifung 106
Brownsche Bewegung 129
— —, Theorie 132

Cassiuspurpur 282
Chlornatrium 21
— kolloides 165
Chlorsilbersol 174
Chromoxyd 149

Daltons Gesetz 155
Dampfdruck fester u. flüssiger Stoffe 135
Dampfdruck unterkühlter Flüssigkeiten 38
— und Oberflächenspannung kleiner Tropfen 96
Dampfdruck von Lösungen 77
Dampfstrahl 120
Dampf, unterkühlter 39
Darstellung von Kolloiden 161
Dialyse 156. 217
Dichte 12
Dielektrizitätskonstante 244
Diffusion bei Gasen 25. 231
— gelöster Stoffe 42. 233
— in Flüssigkeiten 155
— in Gallerten 298
— von Gasionen 232
— von Kolloiden 234
Diffusionsvermögen 67. 230
Dilute Färbung 322
Dimensionen der Moleküle 81
Disperse Stoffe, Oberflächenentwicklung 93. 136
Dispersität 52

Disperse Systeme 51
— —, Einteilung 90
— — mit festem Medium 325
— — mit flüssigem Medium 151
— — mit gasförmigem Medium 115
Dispersionsmethoden 178
Druck, osmotischer 65
— — suspendierter Teilchen 235

Eigenvolumen 73
Eintrocknung von Gallerten 300
Eisen, „pyrophorisches" 9. 111
Eisenhydroxydsol 175
Eisen-Kohlenstoffsystem 333
Elektrische Eigenschaften von Kolloiden 243
— Ladungen in Gasen 120
— Ladung eines Teilchens 126
— — kolloider Teilchen 254
— Staubniederschlagung 141
— Zerstäubung 144. 178
Elektrolytfällung von Kolloiden 255. 273
Elektrolytische Niederschläge 293
Elemente 1
Emulsionskolloide, Begriff 199
— Koagulation 195
— optisches Verhalten 202
— Verhalten gegen Elektrolyte 203. 273
Enantiotropie 40
Endosmose, elektrische 240
Entwässerung von Gelen 304. 305
Erhaltung der Materie 56
Erstarren 31
Erstarrungspunkt 32
Erstarrungswärme 31

Fällungen, analytische 190
Fällung, rhythmische 318
Fällungsminimum 279
Fällungsoptimum 268
Fällungsregel, Schulze-Hardysche 257. 260. 270
Fällungsreihen von Ionen 273
Fällungswert der Ionen 257
Fällungszone 274
Fällung von Kolloiden 255
— von Kolloiden, gegenseitige 267
Farbe kolloider Lösungen 219
Farbe kolloider Teilchen 219
Farbige Gläser 329
Färbung, dilute 322
Feste Körper 25
—, amorphe 33
—, kristalline 33
Feste Lösungen 29
Feuchtigkeit 7
Flüssigkeiten 23
—, optisch leere 210
Formarten 6
Formart kolloider Teilchen 222
Form der Atome 226
— — Moleküle 66. 225
— kolloider Teilchen 218. 227

Gallerten, Diffusion in 298
—, Eintrocknung 300
—, Entstehung 295
—, Struktur 301
Gasadsorption 107
Gasdruck 25
Gase, allgemeine Eigenschaften 24
—, kinetische Theorie 58
—, Raumerfüllung 76
Gasgesetze 59. 60
—, Abweichungen 68
Gaszustand 25
Gay-Lussacs Gesetz 60
Gefrierpunktserniedrigung 77

Gefügeformen 21. 332
Gefügebestandteile, kolloide 332
Gelatine, Quellung 309. 313
Gele, Entwässerung und Wiederwässerung 306
Gele, Struktur 301. 305
—, „Umschlag" trocknender 307
Gelöste Stoffe, Raumerfüllung 76
Gesättigte Lösung 43
Gesetz von Avogadro 53. 76
— — Boyle-Mariotte 59
— — Dalton 55
— — Gay-Lussac 60
— — Henri 44
— — vant' Hoff 65. 76
Gesetz der Erhaltung der Energie 60
— — der Materie 56
Glas 34
Gläser, farbige 329
Gleichgewicht, inhomogenes 30
— —, kinetische Natur 71
Gleichung von Stokes 125
— von van der Waals 68
Globulite 228
Goldgelatine 284
Goldlösung, kolloide 10
Goldpurpur 282
Goldrubinglas 331
Goldsol 167. 179. 219. 287. 288
Goldzahlen 284
Graphit 151
Grenzflächenerscheinungen 93
Grundstoffe 1

Haarsilber 147
Hagel 7
Halogensilber, kolloides 174. 264. 326
Hämatinon 330
Hämoglobin 256
Heterogene Systeme 53
Holzkohle, Adsorptionswirkung 108. 112
HomogeneZustände27
Hydrazin 169. 299
Hydrogele 158
Hydrosole 158

Inhomogenes Gleichgewicht, kinetische Natur 71
Inhomogene Systeme 30
Inhomogenität, optische 207
Innere Reibung 23
Instabile Kolloide 204
Ionen 78
Isoelektrischer Punkt 260
Isomorphie 17
Isotrope Körper 22

Kalziumkarbonat 21
Kapillaranalyse 315
Kapillare Steighöhe 95
Katalyse durch Grenzflächen 111
— — kolloide Metalle 213
Kataphorese
Kautschuk, Quellung 309. 313
Keimbildung 51
Keimflüssigkeit 167
Keimwachstum 51
Keimwirkung 49
Kernbildungsgeschwindigkeit 33
Kerne 33
Kernwirkung bei Nebelbildung 119
Kieselsäure 296. 300. 304. 305
— Eintrocknung 304
Kinetische Theorie 58
Kohlenoxydnickel 105
Koagulation 158. 286. 288. 295
Kolloide, Allgemeine Charakteristik 155
— Darstellung 161
— Einteilung 189
Kolloide Lösungen 10
— — Farbe 218
— — Ultramikroskopie 211

Kolloide, negative, positive 243
— reversible, irreversible 281
— stabile, instabile 204
Kolloide Teilchen, Farbe, Form 218
Kolloidisierung fester Stoffe 178. 182
— durch Elektrolyte 275
Kolloidzustand 52
Kondensationsmethoden 178
Konstante Proportionen 55
Körperliche Existenz der Moleküle 137
Kristalle 16
—, absolute Größe 18
Kristalline Aggregate 18
— Niederschläge 163
Kristallisationsgeschwindigkeit 30. 33. 48. 72
Kristallisation überkalteter Schmelzen 33
Kristallisation übersättigter Lösungen 45
Kristalloide 157
Kritische Größen 36

Ladung kolloider Teilchen 244
— von Grenzflächen 239. 248
Lebendige Kraft der Moleküle 61
Leitfähigkeit der Kolloide 252
Leuchtende Nachtwolken 144
Löslichkeit 42
— Abhängigkeit von der Temperatur 46
Lösungen 27
— Dampfdruck 77
— gesättigte, ungesättigte 43
Lösungsgenossen 21
Lösungsmittel 27
Lösungsdruck 42

Magnesiumoxyd 149
Makroheterogene Systeme 52
Masse 12
Materie 1
— Zerteilung 82
Maximalvolumen 75
Metallablagerung in Geweben 316
Metallnebel, in geschmolzenen Salzen 331
Metallsole, geschützte 187
Metallzerstäubung, elektrische 144. 179
Mikroheterogene Systeme 52. 91
Milch 11
Minimalvolumen 74
Mischungen 27
Mizellen 305
Mol, Definition 64
Molekularbewegung von Teilchen 136
Molekulargewicht 56. 205
Moleküle 55
— Dimensionen 81
— Form 66
— lebendige Kraft 61
Monotropie 40
Morphotropie 17

Nachtwolken, leuchtende 144
Nebelapparat 117
Nebel 8. 115
— beim kritischen Punkt 115
— Bildung 116
— Fallgeschwindigkeit
— optisches Verhalten 122
Neßlersches Reagens 193
Niederschläge, kristalline 163
— elektrolytische 293
— Kolloidisierung durch Auswaschen 182
Nullpunkt, absoluter 26

Oberfläche, spezifische 92
Oberflächenaktive Stoffe 99
Oberflächen, Altern 98
Oberflächenentwicklung disperser Stoffe 93

Oberflächenspannung 25
— Messung 94
Oberflächen fester Körper 105
— und chemisches Gleichgewicht 100. 105
— von Lösungen 96
Oberflächenzähigkeit 100
Ödem 312
Opaleszenz 208
Optische Inhomogenität 207
Optische leere Flüssigkeiten 210
Organosole 158. 176
Osmose 235
Osmotischer Druck 43. 65. 77
— — suspendierter Teilchen 235
Oxydationsverfahren 171

Pektöse Form der Materie 158
Peptisation 159. 275
Peptisationsoptimum 279
Phasen 30
Phosphor, roter 335
Photohaloide 326
Platinsol 179
—, katalytische Wirkung 213
Polarisation des Lichtes an Teilchen 122
Polymorphie 39
Polypeptide 250
Pseudofluoreszenz 208
Pseudomorphosen nach Gelen 325
Purpur des Cassius 10. 282
Pyrophorisches Eisen 9. 111
Pyrosole 331

Quellung 159. 305
— und Auflösung 314
—, zeitlicher Verlauf 311
Quellungsdruck 309
Quellungsmaximum 309
Quellungswärme 310

Rauch 8. 127
— Adsorptionswirkungen 138
— elektrisches Verhalten 138
Raumerfüllung 12. 76
Regen 7
Reibung, innere 23. 76
Reifung von Bromsilberplatten 106
Reine Stoffe 46
Reversible Kolloide 281
Rhodanquecksilber, Zersetzung beim Erhitzen 150
Rhythmische Fällung 318
Roter Phosphor 335
Rubinglas 330

Satz vom kleinsten Zwang 47
Satz von Avogadro 53. 76
Schaumbildung 101
Schäume 101
Schein, roter 144
Schmelzen 31
— unterkühlte 32. 72
Schmelzpunkt 32. 72
Schmelzwärme 31
Schnee 7
Schutzkolloide 186. 281
Schutzwirkung 280
Schwefel, Polymorphie 39
Schwefelsol 172. 265. 303
Schwellenwert der Elektrolytfällung 258
Sedimentation 193
Selensol 172
Sieden 37
Siedepunkt 37
Siedepunktserhöhung 77
Silber, kolloides 10. 187. 281
Silbersol 169. 179
Siliziumdioxyd 19
Sole 158
Spezifische Oberfläche 92
Spezifisches Volumen 13
Stabile Kolloide 204
Staub, Einfluß auf Nebelbildung 119
— vulkanischer 144
Staubniederschlagung, elektrische 141

Steighöhe, kapillare 95
Steinsalz, gefärbtes 337
Stokessche Gleichung 126. 254
Strukturen 147
Struktur trockener Gele 301
— von Gallerten 302
Submikronen 88
Suspensionen 189
Suspensionskolloide 194
— Verhalten gegen Elektrolyte 255
— Koagulation 288

Tau 7
Teilchengrößen, Bestimmung 88
Teilung, dezimale eines Würfels 93
Temperaturwirkungen in kolloiden Systemen 286
Theorie der Brownschen Bewegung 132
Theorie der Brownschen Bewegung, Ableitung (Einstein) 132
Theorie der Brownschen Bewegung, Prüfung (Perrin) 134
Theorie der Brownschen Bewegung, Prüfung (Svedberg) 135
Theorie, kinetische 58
Thierschit 324
Thoriumoxyd 149. 276. 279
Trennungsflächen 30
Tropfen, Oberflächenspannung 96
Trübung 208
Tyndalleffekt 86. 209

Übersättigte Lösung 48. 49. 72
Übersättigung 49
— durch chemische Reaktion 167
— von Dämpfen 118
Übersättigungsgrad 50
Ultrafiltration 89. 216
Ultramikronen 85
Ultramikroskopie 85
— kolloider Lösungen 211
Umschlag trocknender Gele 307
Umsetzungsreaktionen 173
Umwandlungspunkt 35. 38. 40
Ungesättigte Lösung 43
Unterkühlung 39

Vektorialität 16
Verbindungen 2. 56
Verbreitung der Stoffe 4
Verdampfung 35
Verdichtung 35. 52
Verteilungssatz 44

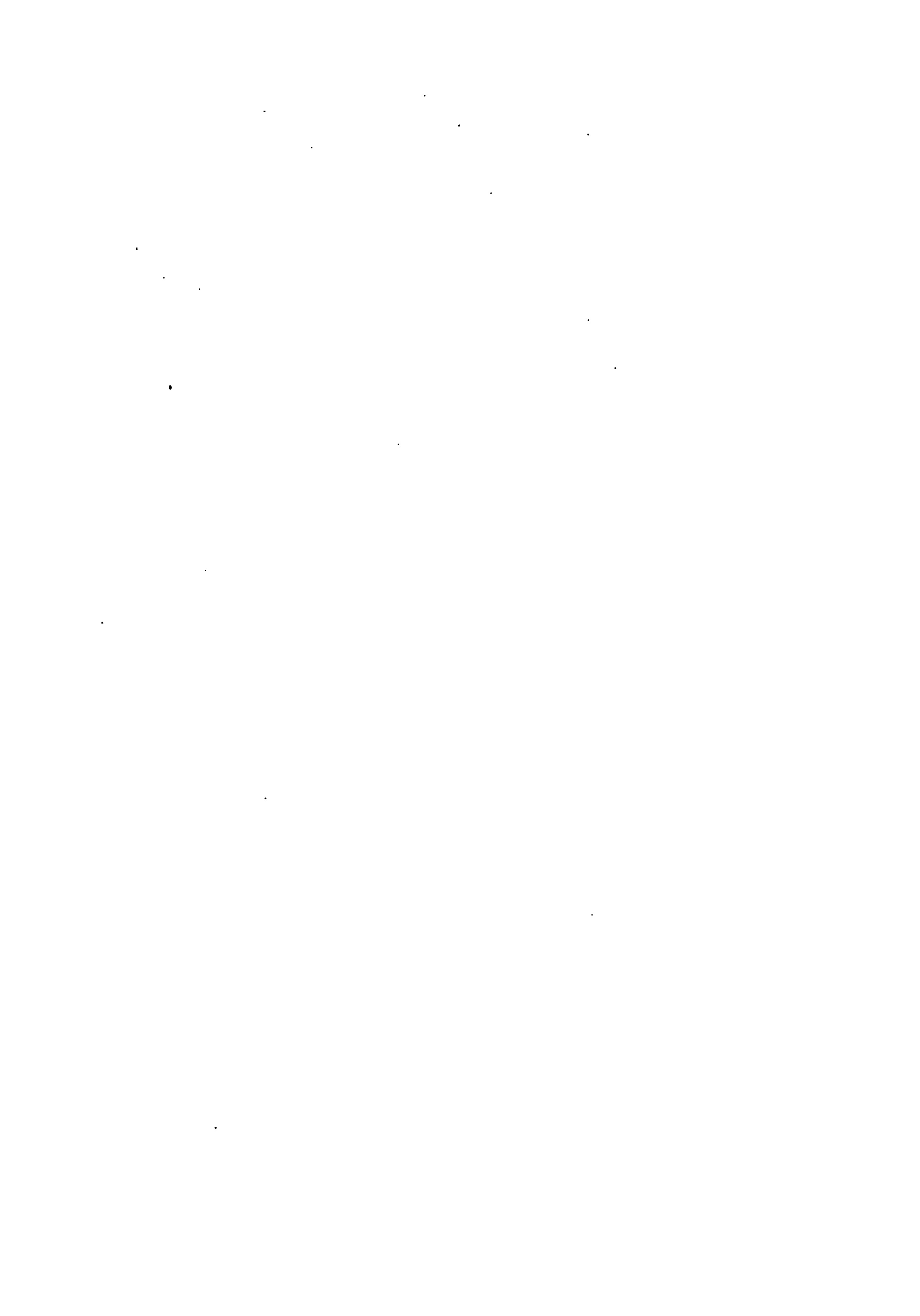
Wachstumsformen 320
Wasser, Erscheinungsformen 6
— als Dispersionsmittel 165
Weglänge, mittlere der Moleküle 66
Wolframmetall, Kolloidisierung 276
Wolken 7

Zentrifugieren, Trennung durch 215
Zeolithe 150
Zersetzungsreaktionen 172
Zerstäubung, elektrische 144. 178
— mechanische 143
Zerteilung fester Körper 83
— von Materie 8
Zerteilungsformen 7
Zerteilung, Methoden 82
— Nachweis 84
Zinnsäuresol 303

BERICHTIGUNGEN

Lies stets: „Zsigmondy" statt Zsigmondi. S. 17 Z. 3 lies: „regeln" statt regelt. S. 45 Z. 13 „: „ein" statt eine. S. 49 Z. 8 „: „indem, wiederum". S. 115 Z. 5 „: „Zerteilung" statt Zerteilungen.






F525
K79
1917
Kohlschütter, V.
Die Erscheinungs-
formen der Materie.
52994
NAME
DATE DUE

